



SCRIPT

**THE EFFECT OF ETHANOL AND
DIMETHYLFORMAMIDE SOLVENT RATIO IN
THE SYNTHESIS OF METAL ORGANIC
FRAMEWORK HKUST-1**

MERY KAHARDINA
NRP 1411 100 081

Advisor Lecturer
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA 2015



SKRIPSI

**PENGARUH PERBANDINGAN PELARUT ETANOL
DAN DIMETILFORMAMIDA PADA SINTESIS
METAL ORGANIK FRAMEWORK HKUST-1**

MERY KAHARDINA
NRP 1411 100 081

Dosen Pembimbing
Dra. Ratna Ediati, M.S., Ph.D.

JURUSAN KIMIA
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
SURABAYA 2015

KATA PENGANTAR

Alhamdulillahirobbil'alamin. Puji syukur kehadiran Allah SWT yang selalu melimpahkan rahmat dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan dengan baik naskah rancangan tugas akhir berjudul **“Pengaruh Perbandingan Pelarut Etanol dan Dimetilformamida pada Sintesis Metal Organik Framework HKUST-1”** dapat diselesaikan dengan baik.

Tulisan ini tidak akan terwujud tanpa bantuan, dukungan, doa serta dorongan semangat dari semua pihak. Untuk itu penulis berterima kasih kepada:

1. Dra. Ratna Ediati, MS, Ph.D selaku Dosen Pembimbing atas waktu, arahan, pemahaman dan segala diskusi serta semua ilmu yang bermanfaat selama penyusunan skripsi.
2. Hamzah Fansuri, M.Si, Ph.D selaku Ketua Jurusan Kimia FMIPA atas segala fasilitas yang telah diberikan.
3. Ibu, Bapak, kakak, yang selalu memberikan doa, kepercayaan, kasih sayang dan dukungan yang tiada henti.
4. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang selalu memberikan segala bantuan, semangat, dukungan dan doa selama penyelesaian skripsi ini.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa penulisan naskah Tugas Akhir ini tidak lepas dari kekurangan. Oleh karena itu, penulis terbuka terhadap kritik dan saran yang membangun untuk dapat meningkatkan kualitas dan perbaikan skripsi ini. Semoga laporan skripsi ini memberikan manfaat dan menjadi inspirasi bagi pembaca terutama kepada pihak yang menekuni bidang terkait dengan yang dikerjakan oleh penulis.

Surabaya, 2 Januari 2015

Penulis

**PENGARUH PERBANDINGAN PELARUT ETANOL
DAN DIMETILFORMAMIDA PADA SINTESIS
METAL ORGANIC FRAMEWORK HKUST-1**

SKRIPSI

Disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Sains
pada
Program Studi S-1Jurusan Kimia
Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Disusun Oleh :

MERY KAHARDINA
NRP. 1411 100 081

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

LEMBAR PENGESAHAN

**PENGARUH PERBANDINGAN PELARUT ETANOL
DAN DIMETILFORMAMIDA PADA SINTESIS
METAL ORGANIC FRAMEWORK HKUST-1**

SKRIPSI

Disusun Oleh:

MERY KAHARDINA
NRP. 1411 100 081

Surabaya, 3 Februari 2015

Menyetujui,
Dosen Pembimbing



Dra. Ratna Edianti, MS., Ph.D.
NIP. 19600622 198603 2 002

Mengetahui,
Ketua Jurusan Kimia,



Hamzah Fansuri, M.Si., Ph.D.
NIP. 19691017 199412 1 001

PENGARUH PERBANDINGAN PELARUT ETANOL DAN DIMETILFORMAMIDA PADA SINTESIS *METAL ORGANIC FRAMEWORK* HKUST-1

Nama Mahasiswa : Mery Kahardina
NRP : 1411 100 081
Jurusan : Kimia ITS
Pembimbing : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstrak

Material *Metal Organic Framework* tipe HKUST-1 dengan rumus molekul $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3].x\text{H}_2\text{O}$ telah disintesis menggunakan prekursor tembaga nitrat trihidrat dan asam 1,3,5 benzenetrikarboksilat melalui metode solvotermal dalam autoklaf dengan variasi volume pelarut etanol dan dimetilformamida pada suhu 100 °C selama 10 jam. Setelah padatan hasil reaksi disaring dan dicuci dengan metanol, diperoleh kristal Cu-BTC berbentuk serbuk berwarna biru cerah. Kristal Cu-BTC dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X, FT-IR, SEM-EDX dan TGA. Semua kristal yang didapat memiliki derajat kristalinitas yang tinggi dan menunjukkan kristal berbentuk oktahedral. Cu-BTC yang dihasilkan stabil dengan pemanasan hingga suhu ~350 °C. Keberadaan DMF menyebabkan ukuran kristal Cu-BTC lebih besar sedangkan pengurangan volume pelarut DMF menyebabkan penurunan massa kristal yang terbentuk dan kurang homogen.

Kata kunci: Cu-BTC, Solvotermal, Perbandingan etanol:DMF, karakterisasi

THE EFFECT OF ETHANOL AND DIMETHYLFORMAMIDE SOLVENT RATIO IN THE SYNTHESIS OF METAL ORGANIC FRAMEWORK HKUST-1

Name : Mery Kahardina
NRP : 1411 100 081
Department : Chemistry ITS
Advisor Lecture : Dra. Ratna Ediati, MS., Ph.D.

Abstract

Metal Organic Framework material typed HKUST-1 with the molecular formula of $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ has been synthesized using copper nitric acid trihydrate and 1,3,5 benzenetrikarboksilat via solvothermal method in an autoclave with volume variation of ethanol and dimethyl-formamide at temperature of 100 °C for 10 hours. After the solid reaction products filtered and washed with methanol, crystals of Cu-BTC-shaped bright blue powder is obtained. Cu-BTC crystals were characterized using X-ray diffraction techniques, FT-IR, SEM-EDX and TGA. All crystals are obtained having high crystallinity and show octahedral shaped crystals. Cu-BTC generally stable by heating until 350 °C. The existence of DMF in Cu-BTC lead crystal size larger while DMF solvent volume reduction causes a decrease in the mass of crystals formed and less homogeneous

Keywords: Cu-BTC, Solvothermal, ratio ethanol:DMF, characterization.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
HALAMAN PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
BAB I PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Metal Organik Framework	5
2.2 Material HKUST-1 atau Cu-BTC	6
2.3 Asam Basa Lewis	8
2.4 Metode Solvotermal	9
2.4.1 Efek pelarut pada sintesis MOF	10
2.5 Sintesis HKUST-1	11
2.6 Karakterisasi Katalis Cu-BTC	12
2.6.1 Difraksi Sinar-X (XRD)	12
2.6.2 Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FT-IR)	15
2.6.3 Analisis Termogravimetri (TGA Analysis)	16

2.6.4	Scanning Electron Microscopy - Energi Dispersive X-Ray (SEM-EDX)	18
-------	--	----

BAB III METODOLOGI

3.1	Alat dan Bahan	21
3.1.1	Alat	21
3.1.2	Bahan	21
3.2	Prosedur Kerja	21
3.2.1	Sintesis Cu-BTC	21
3.3	Karakterisasi Hasil Sintesis	22
3.3.1	Difraksi Sinar-X (XRD)	22
3.3.2	Spektrofotometer Fourier Transform Infa Red (FTIR)	23
3.3.3	Scanning Electron Microscopy – Energy Dispersive X-Ray (SEM-EDX)	23
3.3.4	Analisis Termogravimetri (TGA)	23

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

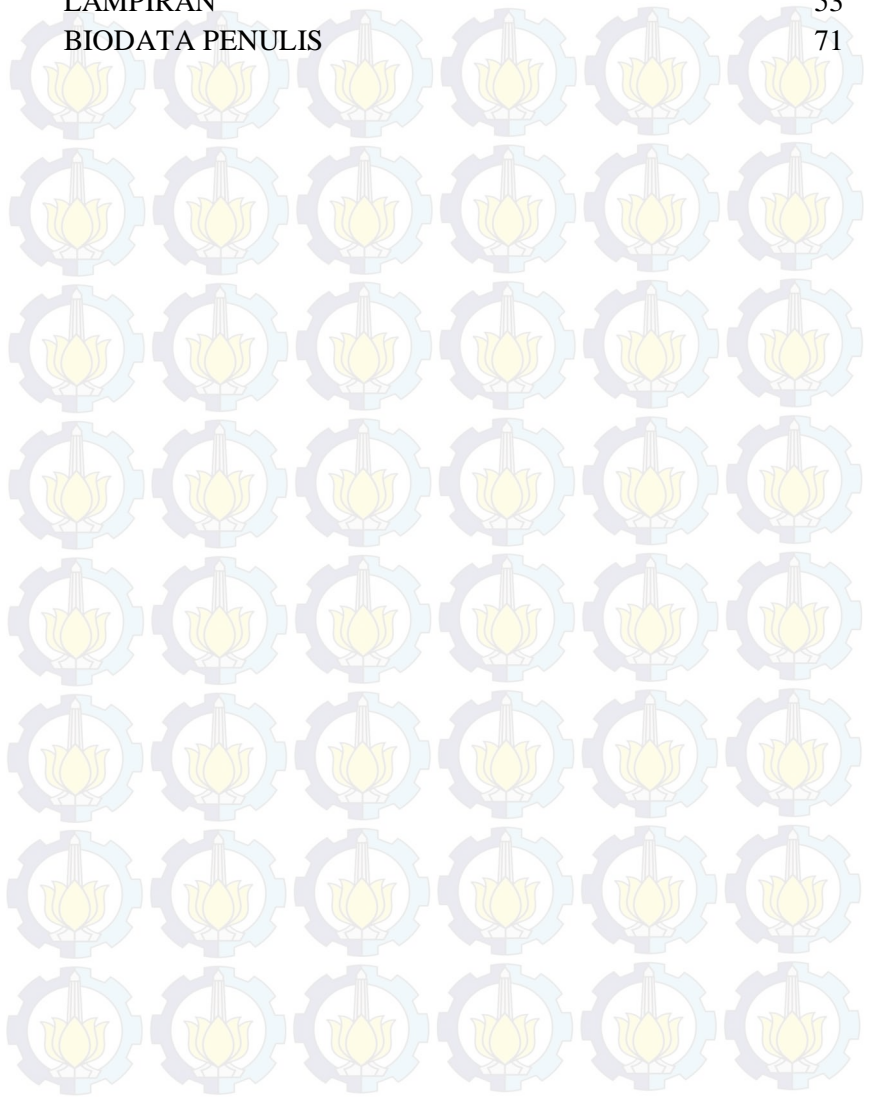
4.1	Sintesis Cu-BTC pada Beberapa Variasi Pengurangan DMF	25
4.2	Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis	32
4.2.1	Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X	32
4.2.2	Hasil Analisis FT-IR	35
4.2.3	Hasil pengamatan SEM dan Analisis EDX (Energi Dispersi Sinar-X)	36
4.2.4	Hasil Analisis Termogravimetri (TGA)	41

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1	Kesimpulan	45
5.2	Saran	45

DAFTAR PUSTAKA
LAMPIRAN
BIODATA PENULIS

47
53
71



TABEL	JUDUL TABEL	HALAMAN
3.1	Variasi Etanol:DMF pada sintesis HKUST	22
4.1	Komposisi dan Massa kristal Cu-BTC sebelum pencucian	29
4.2	Puncak karakteristik dan derajat kristalinitas dari material Cu-BTC dengan variasi pengurangan DMF	34
4.3	Bilangan gelombang yang muncul pada Cu-BTC referensi dan hasil sintesis	34
4.4	Hasil EDX HKUST-1	41
4.5	Persentase pengurangan berat masing-masing padatan hasil sintesis	42

LAMPIRAN	JUDUL LAMPIRAN	HALAMAN
A	Skema Kerja	53
B	Perhitungan Kristalinitas Relatif	55
C	Karakterisasi HKUST-1	56

DAFTAR GAMBAR

GAMBAR	JUDUL GAMBAR	HALAMAN
2.1	Struktur Kristal MOF: a) MOF-5; b) HKUST-1; c) MIL-101 dan d) MOF-74 (Xiao dan Yuan, 2008)	6
2.2	Struktur Cu ₃ (BTC) ₂ (Klimakow dkk, 2012)	7
2.3	Mekanisme Reaksi Asam Basa Lewis (Shiver dan Atkins, 2010)	8
2.4	(a) Struktur HKUST-1 (b) HKUST-1 setelah mengalami aktivasi (kanan) (Schlichte, 2004)	9
2.5	Gambar Autoclave/ Parr yang digunakan untuk metode Solvotermal (Trunschke, 2012)	10
2.6	Difraksi Sinar-X pada permukaan spesimen	13
2.7	Pola XRD HKUST-1 (a) disintesis pada suhu 100 °C (b) disintesis pada suhu 140 °C	14
2.8	Data bilangan gelombang untuk beberapa gugus fungsi (Pavia, dkk, 2009)	15
2.9	Spektra FT-IR untuk HKUST-1 (Anuradha dkk., 2012)	16
2.10	Termogram dari HKUST-1 (Kumar dkk, 2013)	17
2.11	Pengamatan SEM dari HKUST-1 (Chowdhury dkk, 2009)	20

4.1	Perubahan yang teramati pada campuran logam-ligan sebelum (a) dan sesudah (b) pemanasan 100 °C selama 10 jam	26
4.2	Reaksi yang terjadi pada sintesis Cu-BTC (Klimakow dkk, 2012)	27
4.3	Serbuk Cu-BTC (a) sampel-a hasil sintesis sebelum pengeringan (b) sampel-a hasil sintesis setelah pengeringan (c) hasil sintesis Kim dkk, (2012) (d) hasil sintesis Schlichte dkk, (2004)	28
4.4	Perendaman padatan Cu-BTC dengan metanol	28
4.5	Penurunan massa Cu-BTC terhadap penurunan volume DMF	30
4.6	Serbuk biru $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sampel (a), (b), (c), (d), (e) dan (f)	31
4.7	Difraktogram dari HKUST-1:1 pembandingan (referensi) dengan sampel (a), (b), (c), (d), (e), dan (f).	33
4.8	Spektra FTIR HKUST-1 sampel (a), (e) dan H3BTC	35
4.9	Morfologi HKUST-1 sampel (a)	38
4.10	Morfologi HKUST-1 sampel (e)	39
4.11	(a) Morfologi HKUST-1 sampel (f), (b) kenampakan morfologi HKUST-1 terlihat lebih jelas berbentuk kubik-oktahedral-dodekahedral.	40
4.12	Perbandingan Termogram Cu-BTC sampel (a) dan sampel (e)	42

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metal Organic Frameworks (MOF) merupakan kompleks senyawa anorganik dan organik memiliki struktur teratur yang membentuk jaringan dan telah disintesis oleh banyak peneliti. MOF memiliki gugus fungsional pada ligan organiknya sehingga ukuran pori, volume pori dan luas permukaannya menjadi besar serta porinya spesifik untuk molekul tertentu. Karena kelebihanannya, MOF ideal untuk aplikasi adsorpsi gas-gas, penyimpanan gas, katalisis, dan pemisahan gas-gas seperti CO₂/N₂, CO₂/CH₄, CO₂/CO, CO₂/CH₄ dan hidrokarbon lainnya (Seo dkk 2009; Klein dkk, 2010; Stock dkk, 2010; Kim dkk, 2012; Kumar dkk, 2013; Wang dkk, 2013).

Salah satu jenis MOF yang telah menarik banyak perhatian adalah HKUST-1, yang pertama kali disintesis oleh Chui dkk (1999). HKUST-1 (*Hongkong University Science and Technology-1*) memiliki banyak kelebihan antara lain luas permukaan dan volume pori yang besar serta stabilitas termal dan keasaman Lewis yang tinggi. Kerangka MOF atau polimer koordinasi berpori (PCP) telah menambah informasi baru dalam aplikasi adsorpsi karena kristal nano dibangun dari struktur kerangka dengan jaringan mikropori yang seragam dan luas permukaan yang tinggi. MOF berfungsi sebagai saringan molekular memiliki efek selektivitas terhadap molekul tertentu yang memainkan peran penting dalam peristiwa katalisis (Yaghi dkk, 2003; Kitagawa dkk, 2004; Ferey, 2008).

Sejak pertama kali sintesis Cu-BTC (Cu₃BTC₂, BTC=benzotrikarboksilat) atau lebih dikenal dengan HKUST-1 dilaporkan, HKUST-1 telah banyak disintesis dengan metode hidrotermal secara konvensional dengan tujuan untuk optimalisasi kondisi reaksi dan meningkatkan kemurnian produk yang didapat. HKUST-1 menunjukkan keberagaman struktur dan *trend* sifat

kimia dari formasi yang terbentuk. Dari berbagai penelitian telah dilaporkan efek suhu dan pelarut untuk mendapatkan formasi dari katalis Cu-BTC. Formasi yang terbentuk ini dapat dipengaruhi oleh kondisi sintesis seperti suhu pada saat reaksi, pelarut, faktor kinetik/termodinamik dan jalur reaksi (Seo dkk, 2009).

Sintesis Cu-BTC dengan metode hidrotermal membutuhkan suhu dan tekanan yang tinggi untuk mencapai titik superkritis pelarut. Air dan etanol digunakan sebagai pelarut dalam sintesis ini untuk mencapai titik superkritisnya. Kelemahan dari metode hidrotermal ini adalah terbentuknya CuO pada suhu tinggi sehingga akan mengurangi kemurnian dari padatan Cu-BTC yang dihasilkan. Di samping itu, molekul H₂O juga dapat menjadi ligan yang tidak stabil pada katalis Cu-BTC sehingga katalis Cu-BTC yang didapat kurang homogen (terbentuk [Cu₂(OH)(BC)(H₂O)] atau [Cu(BTC-H)(H₂O)₃]) dan kurang selektif untuk beberapa reaksi katalisis. Meskipun banyak sifat unik dari MOF telah diketahui banyak orang, kebanyakan material mikropori menimbulkan masalah difusi (Schlayer, dkk 2012). Schlichte dkk (2004) memodifikasi jalur sintesis untuk mendapatkan struktur kristal Cu-BTC yang lebih sempurna secara termal dengan meningkatkan fungsinya dalam reaksi katalisis.

Kemudian Chowdhury dkk (2009) menunjukkan prosedur sintesis yang lebih efektif pada suhu lebih rendah dengan membandingkan 2 jalur sintesis yang berbeda dan tetap menghasilkan luas permukaan yang tinggi. Dalam penelitian ini, dilakukan jalur sintesis menggunakan metode solvothermal dengan campuran pelarut air, etanol dan N,N-dimetilformamida (DMF) yang telah dilaporkan oleh Liu dkk (2007) dan dimodifikasi oleh Chowdhury dkk (2009). Karena digunakan campuran pelarut H₂O, etanol dan DMF maka suhu pemanasan dalam autoklaf menjadi lebih rendah yaitu 100 °C dan produk lain seperti CuO dan pengotor lainnya tidak terbentuk. Sejauh ini, sintesis Cu-BTC menggunakan sistem pelarut air-etanol-DMF, tetapi peranan DMF secara kuantitatif belum pernah dilaporkan. Dari jalur sintesis ini dibuat metode variasi perbandingan volume pelarut

etanol:DMF pada rentang 1:1 hingga 9:1 untuk mendapatkan produk MOF yang memiliki struktur MOF lebih baik dan optimasi sifat fisik seperti massa Cu-BTC, kristalinitas, stabilitas termal dan morfologinya (Chowdhury dkk, 2009).

1.2 Permasalahan

Sintesis HKUST-1 secara umum dilakukan menggunakan pelarut air dan campuran pelarut etanol:DMF dengan perbandingan 1:1. Jika tidak menggunakan DMF sintesis HKUST-1 dilakukan pada suhu tinggi yang menyebabkan terbentuknya produk yang tidak diinginkan seperti CuO. Pada penelitian ini, HKUST-1 disintesis dengan metode solvotermal pada suhu 100 °C dengan pengurangan volume DMF pada perbandingan etanol:DMF 1:1 hingga 9:1.

Permasalahan pada penelitian ini bagaimana pengaruh pengurangan volume DMF pada perbandingan 1:1 hingga 9:1 terhadap massa, kristalinitas, stabilitas termal dan morfologi kristal Cu-BTC.

1.3 Batasan Masalah

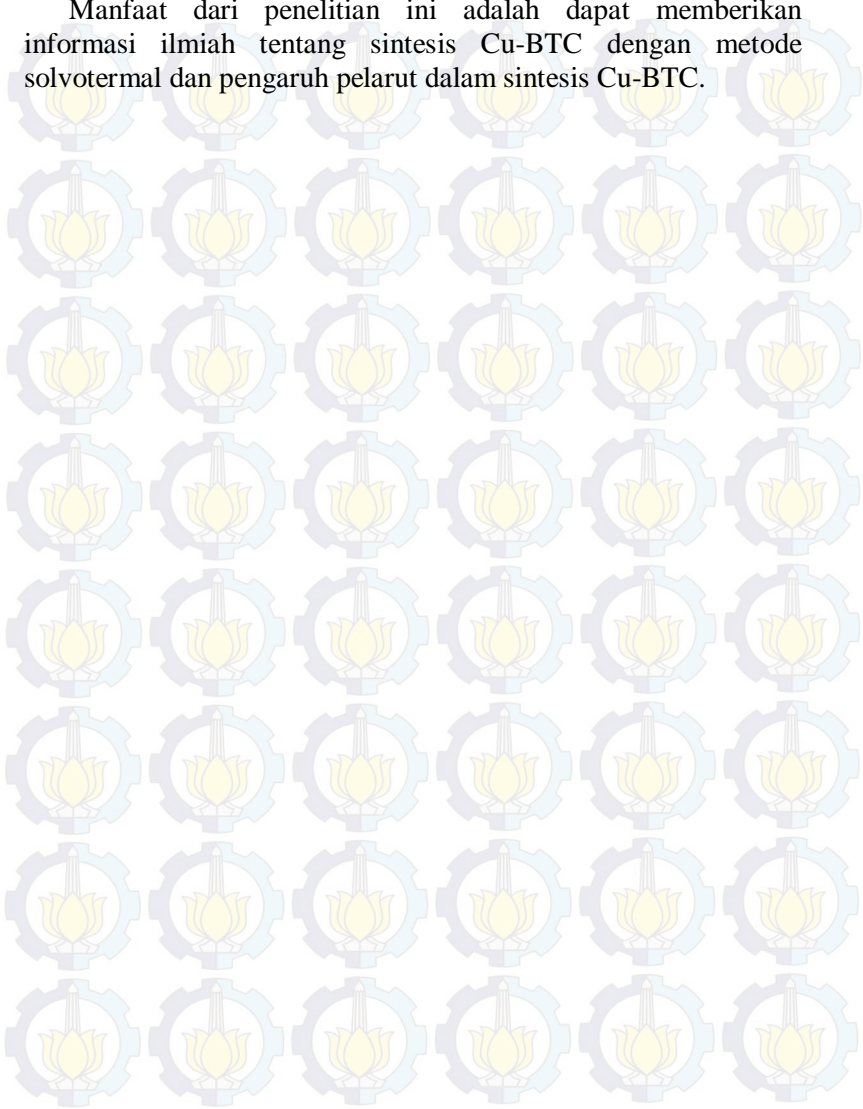
Pada penelitian ini, sintesis Cu-BTC dilakukan dengan metode solvotermal dalam variasi pelarut campuran etanol:DMF dan dipilih satu parameter suhu 100 °C untuk menghindari terbentuknya CuO atau CuO₂. Seluruh padatan hasil sintesis tersebut dilakukan karakterisasi menggunakan XRD, FTIR, SEM-EDX dan TGA.

1.4 Tujuan Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh pengurangan volume DMF dalam campuran etanol:DMF pada sintesis Cu-BTC terhadap struktur, kristalinitas, stabilitas termal dan morfologi kristal Cu-BTC yang didapatkan

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah dapat memberikan informasi ilmiah tentang sintesis Cu-BTC dengan metode solvotermal dan pengaruh pelarut dalam sintesis Cu-BTC.



BAB II

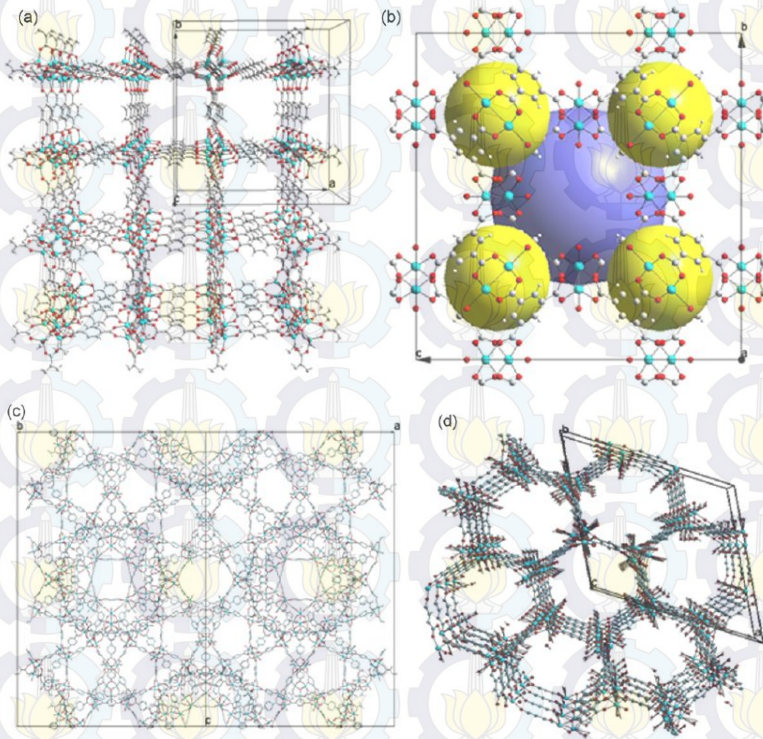
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Metal Organik Framework

Metal Organik Framework (MOF) adalah material berpori dengan kristalinitas tinggi yang terdiri dari ion logam dan ligan organik yang dapat membentuk jaringan berdimensi 1, 2 atau 3. Jaringan berdimensi ini terbentuk dari kluster logam yang terhubung dalam satu molekul melalui ligan organik multidentat sebagai penghubung. Logam-logam ini tersebar secara homogen dan terikat dengan ligan-ligan organik secara interkoneksi. Logam yang biasa digunakan biasanya adalah Seng, Tembaga, Besi, Krom, atau Aluminium sedangkan ligan organiknya adalah asam karboksilat aromatik yang memiliki 1, 2, atau 3 gugus karboksilat sebagai gugus fungsional yang mampu membentuk kerangka dengan logam (Kim dkk, 2012). Kerangka MOF menghasilkan struktur berpori dengan luas permukaan melebihi karbon aktif dan zeolit yang menyebabkan MOF ini memiliki porositas yang tinggi (Hirscher, 2010). Kemampuan MOF untuk mengakses molekul asing dari luar ini membuat MOF tepat digunakan untuk penyimpanan dan pemisahan gas, sensor, katalisis dan senyawa-senyawa lain tergantung kebutuhan. MOF bermacam-macam variasinya karena memiliki perbedaan jenis logam dan ligan pada strukturnya. Beberapa jenis MOF berdasarkan pada penelitian-penelitian sebelumnya ditunjukkan pada Gambar 2.1.

MOF tersusun atas ion logam dan ligan organik melalui ikatan koordinasi dimana ligan organik terletak di antara ion logam. Kerangka ini mengendalikan struktur nano yang terbentuk pada MOF. Selain termasuk dalam kelas material nano, MOF juga termasuk kelas absorben yang memiliki karakteristik antara lain luas permukaan yang sangat besar, distribusi ukuran yang sama dengan ukuran pori rata-rata 2 nm dan volume pori yang besar (Hirscher dkk, 2010). Selain jalur

sintesis yang digunakan faktor-faktor yang dapat mempengaruhi sintesis MOF antara lain suhu, konsentrasi, tingkat kelarutan dari reaktan dalam pelarut, dan pH dari larutan (Kuppler, 2009). Konsentrasi logam dan ligan yang dapat divariasikan menyebabkan mudahnya pengaturan pori dari MOF daripada material berpori lainnya seperti karbon aktif dan zeolit (Xiao dan Yuan, 2009).



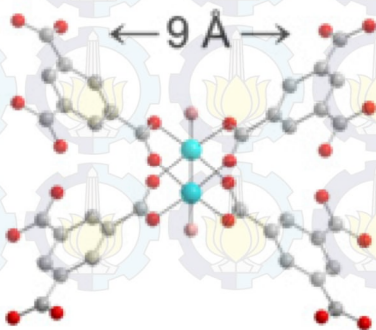
Gambar 2. 1 Struktur Kristal MOF: a) MOF-5; b) HKUST-1; c) MIL-101 dan d) MOF-74 (Xiao dan Yuan, 2009)

2.2 Material HKUST-1 atau Cu-BTC

Tembaga benzen-1,3,5-trikarboksilat, Cu-BTC MOF atau sering disebut HKUST-1 memiliki rumus umum molekul

$[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, terdiri dari unit dimer $\text{Cu}_2(\text{H}_2\text{O})_2$ yang dihubungkan oleh empat gugus BTC (1,3,5- benzentrikarboksilat) untuk membentuk jaringan 3-dimensi. HKUST-1 memiliki ukuran pori $\sim 0,5\text{-}1,2$ nm sehingga termasuk dalam kategori material mikropori (Chui dkk, 1999; Rowsell dkk, 2004). HKUST-1 memiliki akses logam terbuka yang dengan mudah dapat digunakan molekul luar untuk berdifusi ke dalam pori. Adapun akses logam tertutup dapat dengan mudah dibuka dengan aktivasi maupun penukaran pelarut tanpa merusak kerangka HKUST-1 (Xiao dan Yuan, 2009; Schlögl dkk, 2004).

Ukuran partikel rata-rata dari HKUST-1 berkisar antara $34\text{-}38$ μm (Chowdhury dkk, 2009). Perhitungan luas permukaan BET HKUST-1 dilaporkan oleh beberapa peneliti sebesar 692 m^2/g (Chui dkk, 1999), 1507 m^2/g (Yaghi dkk, 2003), 1502 m^2/g (Schlögl dkk, 2004) dan 964 m^2/g (Wang dkk, 2006), dengan volume pori HKUST-1 berkisar antara $0,333\text{-}0,78$ cm^3/g (Lin dkk, 2012; Kim dkk, 2012; Machias dkk, 2012) dan kemampuan akses bagi molekul asing untuk masuk dan mengisi pori sebesar $40,7\%$ ($0,41$) (rasio volume ruang kosong dalam kerangka yang dapat diakses dari luar dengan volume material seluruhnya). Nilai ini sebanding dengan kemampuan pori yang dapat diakses oleh kebanyakan zeolit yaitu $0,47$ hingga $0,50$ (Chui dkk, 1999). Pengamatan XRD *single crystal* dari HKUST-1 dimana terdapat ikatan pendek Cu-Cu membentuk struktur tetrahedral *dimeric cupric carboxylate* ditunjukkan pada Gambar 2.2.



Gambar 2. 2 Struktur $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (Klimakow dkk, 2012)

2.3 Asam Basa Lewis

Definisi asam basa Lewis yang dikemukakan oleh Lewis pada tahun 1930 terkait donor dan aseptor pasangan elektron. Asam Lewis adalah penerima pasangan elektron (elektrofil) dan basa Lewis adalah pendonor pasangan elektron (nukelofil). Atom yang memiliki pusat kerapatan elektron yang tinggi bertindak sebagai basa Lewis dan yang memiliki pusat kerapatan elektron rendah adalah asam Lewis. Dalam reaksi basa Lewis akan mendonorkan pasangan elektron bebasnya kepada asam Lewis dan membentuk ikatan sigma baru. Pada Gambar 2.3 ditunjukkan dimana sebuah molekul yang elektron valensinya belum oktet maka akan dapat melengkapinya dengan menerima pasangan elektron bebas. Dalam kondisi Gambar 2.3, $B(CH_3)_3$ dapat menerima pasangan elektron bebas dari NH_3 sehingga $B(CH_3)_3$ dapat dikatakan adalah asam Lewis (Shriver dan Atkins 2010).

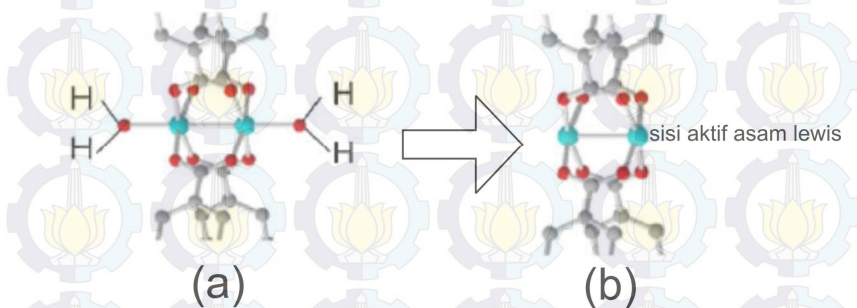


Gambar 2. 3 Mekanisme Reaksi Asam Basa Lewis (Shriver dan Atkins, 2010)

Pada peristiwa katalisis senyawa yang memiliki sisi aktif asam Lewis otomatis akan dapat mengikat senyawa lain yang memiliki pasangan elektron bebas sehingga semakin banyak jumlah sisi aktif pada katalis interaksi dengan reaktan akan mempercepat reaksi.

Cu-BTC mengalami aktivasi melalui proses vakum dengan menghilangkan molekul H_2O sehingga akses logam tertutup pada logam Cu menjadi terbuka seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.4. Sisi aktif Cu yang terbuka inilah yang menyebabkan HKUST-1 memiliki sisi aktif asam Lewis. Adanya

logam Cu yang bermuatan parsial positif setelah aktivasi menyebabkan Cu dapat berikatan dengan substrat lain yang bermuatan parsial negatif (membawa pasangan elektron bebas) (Schlichte dkk, 2004).



Gambar 2. 4 (a) Struktur HKUST-1 dan (b) HKUST-1 setelah mengalami aktivasi (Schlichte, 2004)

2.4 Metode Solvothermal

Metode Solvothermal adalah reaksi kimia heterogen dalam sistem tertutup, dengan adanya pelarut dan suhu di atas titik didih pelarut yang digunakan. Metode ini mempunyai prinsip pemanasan pada suhu dan tekanan yang tinggi ini untuk mendapatkan material berukuran nano (*nanoparticle*). Peranan pelarut dalam sintesis suhu dan tekanan tinggi mempengaruhi kristalinitas, luas permukaan dan karakteristik partikel (Yiamsawas dkk, 2009). Solvothermal menggunakan teknik *bottom up* dalam sintesis material berukuran nano yaitu teknik pembentukan dari atom-atom, molekul-molekul untuk menjadi sebuah *cluster* yang berukuran yang lebih besar (*nano*) (Trunschke, 2012). Teknik ini biasanya digunakan untuk sintesis material serbuk seperti zeolit dan MOF. Proses ini melibatkan campuran pelarut air dengan pelarut organik di bawah tekanan dan suhu yang tinggi sehingga mencapai titik superkritis masing-

masing pelarut. Sistem tertutup pada *autoclave* (Gambar 2.5) membuat pelarut menguap sehingga volume gas menjadi sangat besar pada wadah tertutup (*autoclave* 250 ml). Pada tekanan dan suhu tinggi atom-atom akan menata ulang strukturnya hingga terjadi pembentukan inti (nukleasi) dan terbentuknya kristal yang baru.



Gambar 2. 5 Gambar Autoclave/ Parr yang digunakan untuk metode Solvothermal (Trunschke, 2012)

2.4.1 Efek pelarut pada sintesis MOF

Pada sintesis MOF terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi keberhasilan dan optimasi sifat-sifat MOF. Faktor-faktor tersebut antara lain suhu, waktu reaksi, pelarut dan jalur sintesis yang digunakan (Chowdhury dkk, 2009; Khan dkk, 2009). Dalam sintesis material MOF pemilihan pelarut sangat memberikan pengaruh terhadap hasil sintesis yang diinginkan antara lain dari segi porositas, luas permukaan, karakteristik, stabilitas termal dan ukuran partikel. Pada sintesis MOF, misalnya Zr-MOF, penggunaan pelarut organik lain seperti metanol, gliserin dan kloroform hanya membawa pengaruh dalam polimerisasi dari H_2BDC (asam 1,4-benzendikarboksilat). Zr-

MOF (UiO-66) dapat diperoleh melalui penggunaan pelarut etanol, aseton dan n-heptana namun produk yang dihasilkan masih mengandung pengotor. Material Zr-MOF (UiO-66) murni hanya dapat diperoleh melalui penggunaan pelarut DMF dalam sintesisnya (Zhao dkk, 2013).

Selain UiO-66 (*University of Oslo-66*), pada MOF-5 pengaruh media etanol:DMF dapat mempengaruhi struktur MOF-5 dengan menghasilkan kristal yang lebih bagus dari hasil pengamatan SEM. Pada penelitian tersebut, MOF-5 dianalogikan seperti ZIF-8 (*Zeolitic Imidazolate Framework-8*) sehingga terdapat pengaruh etanol yang dapat mengatur bentuk dari MOF-5. Perbandingan penambahan etanol dan pengurangan DMF dilakukan pada perbandingan Etanol:DMF dari 0, 1:9, 2:8, 3:7, 4:6 dan menghasilkan kristal yang lebih bagus dengan pengurangan DMF (Yang dkk, 2013).

2.5 Sintesis HKUST-1

HKUST-1 pertama kali disintesis oleh Chui dkk (1999) menggunakan teknik hidrotermal dengan konsentrasi logam ligan berturut-turut 1,8 mM dan 1,0 mM. Kemudian Liu dkk (2007) dengan memodifikasi prosedur yang dilakukan oleh Rowsell dan Yaghi (2007) mensintesis dengan metode solvotermal pada suhu rendah dengan campuran pelarut etanol:DMF 1:1, perbandingan massa logam ligan 2,1:1 dan didapatkan hasil yang lebih baik, yield, luas permukaan, serta volume pori yang besar. Pemanasan pada sintesis HKUST dilakukan pada rentang suhu 100-190 °C dengan berbagai metode. Sintesis pada suhu tinggi menyebabkan terbentuknya CuO yang akan mempengaruhi kemampuan katalisis Cu-BTC (Khan dkk, 2009; Loera dkk 2009; Kumar dkk, 2013). Selain metode solvotermal, metode lain selain solvotermal telah dilaporkan secara terbatas. Kim dkk (2012) menggunakan teknik mikrowave untuk mendapatkan kristal Cu-BTC yang lebih kecil dibandingkan dengan metode solvotermal. Teknik *sonochemical* dan elektrokimia juga berhasil dilakukan demi mempercepat waktu sintesis dan mendapatkan kemurnian produk

yang tinggi (Hartmann dkk, 2008; Li dkk, 2009). Akan tetapi dari semua teknik yang pernah dilakukan, teknik solvothermal adalah teknik yang paling tepat untuk produksi dalam skala besar (Wang dkk, 2002).

Pada sintesis HKUST-1 sistem pelarut air-etanol-DMF sering digunakan untuk mendapatkan luas permukaan yang besar akan tetapi tetap perlu dilakukan pencucian agar molekul DMF tidak menghambat molekul dari luar yang akan mengakses pori. Pengaktifkan akses pada seluruh pori mikro dalam hal kebutuhan adsorpsi gas ataupun katalisis penting dilakukan dengan cara penukaran pelarut. Penukaran pelarut yang biasa dilakukan selama ini menggunakan methanol atau diklorometana disertai pemanasan pelarut setelah proses sintesis (Yang dkk, 2013).

2.6 Karakterisasi Katalis Cu-BTC

2.6.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

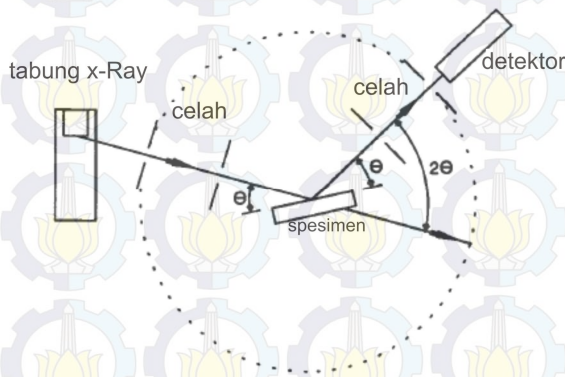
Teknik Difraksi Sinar-X merupakan metode karakterisasi material dengan tujuan untuk mengetahui stuktur kristal, tingkat kristalinitas suatu padatan dan juga komposisi suatu kristal. Pada teknik ini sinar-X yang diserap dan dipantulkan oleh material mengikuti persamaan Bragg:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \dots\dots\dots (2.1)$$

dimana λ adalah panjang gelombang sinar-X, n adalah bilangan bulat yang satu fasa dan θ adalah sudut antara sinar datang dengan bidang normal, dan d adalah jarak antara dua bidang kisi.

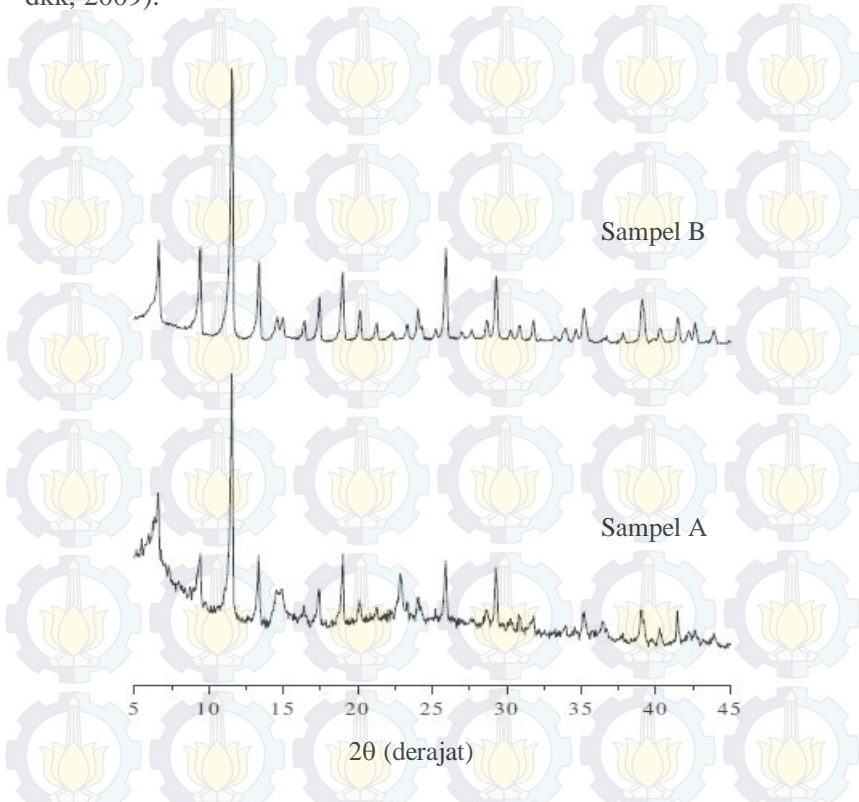
Sinar-X merupakan radiasi elektromagnetik berenergi tinggi (100 eV sampai 100 keV). Sinar-X berenergi tinggi ini dapat menembus hingga ke bagian dalam dari material sehingga dapat menjelaskan tentang struktur susunan atom-atom dari material tidak hanya pada permukaannya. Sumber sinar-X berasal dari target (bisa Cu atau Mo) yang ditembakkan oleh berkas elektron berenergi tinggi di dalam tabung sinar-X. Saat elektron berenergi dan berkecepatan tinggi tersebut menumbuk atom-atom

target maka elektron-elektron itu mengalami perlambatan sekaligus melepaskan radiasi sinar-X monokromatik dengan spektrum kontinu dengan panjang gelombang 1.54 \AA . Berkas sinar-X inilah yang kemudian ditembakkan pada material sehingga atom-atom pada material memantulkan berkas sinar-X tersebut. Hasil pantulan berkas sinar-X yang saling menguatkan atau melemahkan disebut pola difraksi. Apabila material yang diuji adalah kristalin yang atom-atomnya tersusun rapi, berulang dengan jarak antar bidang tertentu maka pola pantulan yang terjadi khas sesuai struktur dan atom-atom penyusunnya. Berkas sinar-X yang berbeda fasa akan mengalami pelemahan sedangkan berkas sinar-X yang sefasa akan saling menguatkan. Untuk memenuhi kondisi tersebut, maka berkas sinar yang dipantulkan oleh dua buah bidang pemantul atau lebih hanya akan saling menguatkan apabila memenuhi persamaan Bragg (persamaan 2.1) Berkas tersebut kemudian diterjemahkan ke dalam puncak difraksi dimana satu bidang kristal mewakili satu puncak (Hamid dan Prasetyoko, 2011; Snider, 1995). Gambar 2.6 menunjukkan skema instrumen difraktometer sinar-X dan bagian-bagian pentingnya. Spesimen yang diletakkan pada holder ditembak oleh sinar-X lalu berkas dipantulkan hingga ditangkap oleh detektor.



Gambar 2. 6 Difraksi sinar-X pada permukaan spesimen (Snider 1995)

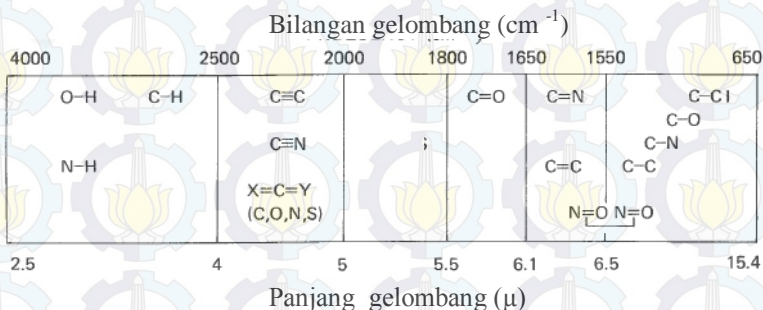
Pola XRD HKUST-1 muncul pada kisaran $2\theta=11,4^\circ$. Perbedaan jalur sintesis yang berbeda pada HKUST-1 menunjukkan pola difraksi yang sedikit berbeda seperti pada Gambar 2.7. Sampel A yang disintesis pada suhu tinggi dengan metode hidrotermal tanpa DMF memiliki puncak yang kasar (*noise*) tetapi tetap menunjukkan puncak pada $2\theta=11,4^\circ$ artinya kristal tersebut merupakan HKUST-1. Sampel B yang disintesis pada suhu rendah dengan metode solvotermal dengan DMF menunjukkan puncak-puncak yang tajam pada XRD (Chowdhury dkk, 2009).



Gambar 2. 7 Pola XRD HKUST-1 (a) disintesis pada suhu 100°C (b) disintesis pada suhu 140°C (Chowdhury dkk, 2009)

2.6.2 Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy (FT-IR)

Senyawa kimia organik maupun anorganik hampir semuanya memiliki ikatan kovalen yang dapat menyerap radiasi elektromagnetik dengan frekuensi yang berbeda-beda pada daerah spektrum inframerah. Spektroskopi Infra Merah mendeteksi vibrasi spesifik dari suatu gugus fungsi pada suatu materi. Ketika radiasi inframerah berinteraksi dengan molekul, molekul menyerap energi tersebut untuk bervibrasi *stretching* maupun *bending*. Daerah serapan inframerah ini memiliki daerah panjang gelombang 2,5 μm sampai 25 μm ($1\text{mm}=10^{-6}\text{m}$) atau bila disebutkan dalam bilangan gelombang antara 4000-400 cm^{-1} . Beberapa data bilangan gelombang untuk beberapa gugus fungsi ditunjukkan pada Gambar 2.8 (Pavia dkk, 2009).

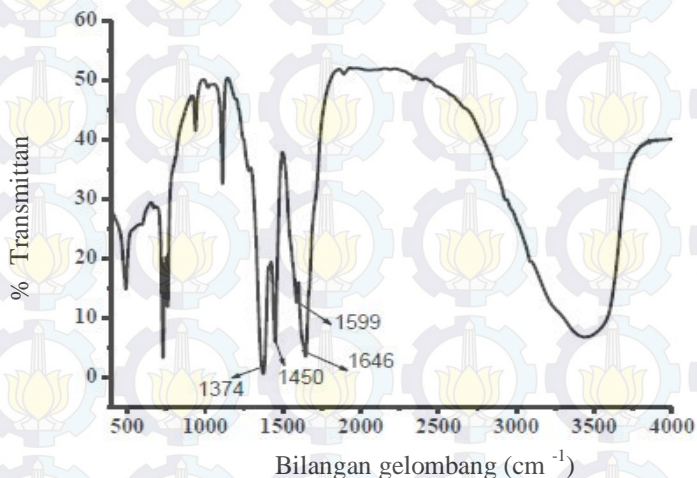


Gambar 2. 8 Data bilangan gelombang untuk beberapa gugus fungsi (Pavia, dkk, 2009)

Teknik *Fourier Transform Infra-Red Spectroscopy* (FT-IR) merupakan pengukuran dengan teknik pengumpulan spektra inframerah yang dapat digunakan sebagai sarana identifikasi material yaitu menentukan gugus fungsi suatu senyawa dan komposisi dari suatu campuran, serta memberikan informasi dalam memprediksi struktur molekul. Prinsip kerja alat ini yaitu radiasi IR dengan variasi frekuensi sumber sinar dilewatkan melalui interferometer. Setelah melewati sampel, sinyal yang terukur berupa interferogram. Sinyal yang dihasilkan kemudian

diolah dengan menggunakan metode matematika *Fourier Transform*, sehingga dihasilkan spektrum. Penggunaan teknologi tersebut telah banyak digunakan dikarenakan pengukuran yang lebih cepat (Mukamel, 2000).

Pita vibrasi pada spektra HKUST-1 (Gambar 2.9) muncul pada puncak 1374, 1450 cm^{-1} yang menunjukkan adanya ikatan C=C aromatik. Puncak pada 1599, 1646 cm^{-1} menunjukkan vibrasi stretching C=O karbonil yang telah terlindungi pada kompleks Cu-BTC. Serapan lebar pada 2500-3500 cm^{-1} menunjukkan keberadaan -OH bebas dari ligan H_2O (Anuradha dkk, 2012; Kumar dkk, 2013).



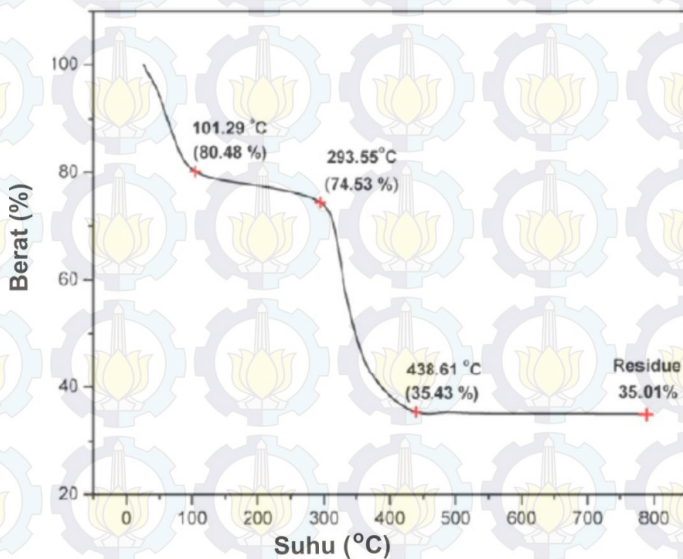
Gambar 2. 9 Spektra FT-IR HKUST-1 (Anuradha dkk., 2012)

2.6.3 Termogravimetry Analysis (Analisis Termogravimetri)

Analisis Termogravimetri merupakan suatu teknik analisis termal yang digunakan untuk mengukur perubahan massa suatu material sebagai fungsi dari suhu. Analisis Termogravimetri

dapat digunakan untuk mengkarakterisasi material yang mengalami perubahan massa akibat dekomposisi. Analisis dapat dilakukan dengan 2 cara yaitu secara dinamik dengan menaikkan suhu sampel secara linear terhadap waktu dan TGA Isotermal (statik) yaitu dengan cara memanaskan secara konstan sampel pada suatu periode tertentu dan selama waktu tertentu. Komponen yang ada pada TGA ini ada 3 yang utama yaitu timbangan berpresisi tinggi, tungku dan perekam. Kenaikan suhu dalam tungku berbanding lurus dengan waktu dan mampu digunakan baik dalam lingkungan inert, oksidasi maupun reduksi. Setiap perubahan berat terhadap suhu dicatat secara terus-menerus. Variasi laju pemanasan dan perubahan berat dilakukan untuk mengetahui kandungan sampel hasil dekomposisi termal (Brown, 2004).

HKUST-1 stabil dalam pemanasan hingga suhu $\sim 300^\circ\text{C}$ seperti yang ditunjukkan Gambar 2.10. Penurunan massa HKUST-1 memiliki 3 tahapan. Tahapan yang pertama adalah



Gambar 2. 10 Termogram dari HKUST-1 (Kumar dkk, 2013)

hilangnya molekul pelarut pada suhu 50-120 °C, tahap ke-dua yaitu lepasnya molekul air pada suhu 120-293 °C dan tahapan ke-tiga yaitu rusanya kerangka Cu-BTC karena degradasi ligan organik mulai suhu 293-438 °C. Stabilitas termal HKUST-1 yang pernah disintesis selama ini terjadi pada rentang suhu 240-380 °C saat rusaknya struktur kerangka Cu-BTC. (Kumar dkk, 2013).

2.6.4 Scanning Electron Microscopy - Energi Dispersive X-Ray (SEM-EDX)

Scanning Electron Microscopy merupakan mikroskop yang dapat memindai morfologi dari suatu padatan dengan cara mengganti fungsi cahaya dengan elektron. SEM dapat digunakan untuk menentukan morfologi kristal dari permukaan padatan (Ewing, 1985).

SEM menunjukkan permukaan material pada perbesaran dari sekitar 10-200.000x dan ketajaman fokus yang tinggi sehingga permukaan yang kasar dapat digambarkan. Jenis sinyal yang dapat dikumpulkan meliputi SE (*Secondary electron*= Elektron Sekunder), BE (*elektron backscatter*), dan sinar-X. Saat elektron ditembakkan dengan energi tinggi maka akan terjadi interaksi antara elektron yang ditembakkan dengan elektron yang berada pada permukaan padatan. Sebuah gambar dari pengamatan SEM dibentuk pada CRT (*Cathode Ray Tube* = Tabung Sinar Katoda) dengan proses pemetaan titik. Selama berkas elektron memindai sampel, sinyal dari setiap tempat dikumpulkan, diperkuat, dan serentak ditampilkan pada CRT dengan intensitas sebanding dengan sinyal yang dikumpulkan. *Generator Scan* yang sama mengalihkan berkas elektron pada sampel dan CRT sehingga sinyal yang ditampilkan pada CRT adalah perbesaran gambar pada daerah yang dipindai. Elektron ditarik keluar dari penembak oleh medan listrik antara penembak dan anoda. Lensa kondensor membentuk berkas tersebut menjadi pemeriksaan yang halus dan terfokus. *Scan Coil* menyebabkan pemindaian seluruh sampel diterjemahkan ke dalam pencetak pola. Lensa objektif tetap memfokuskan berkas pada sampel.

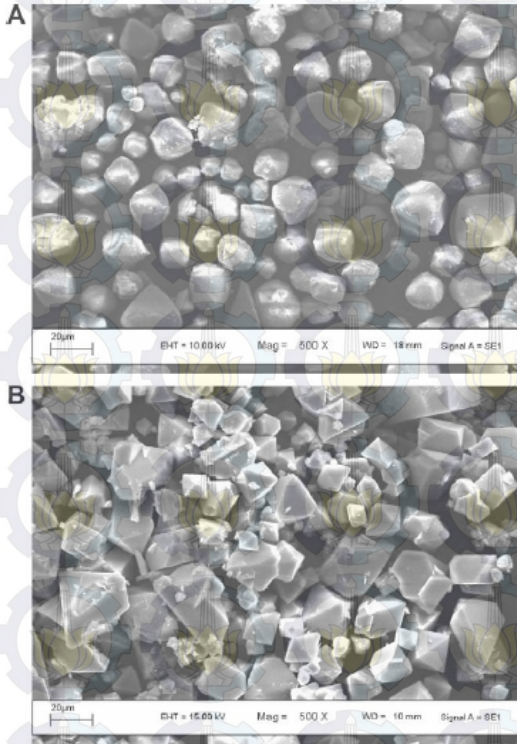
Setiap kombinasi BE, SE, dan sinar-X karakteristik dapat dideteksi.

Morfologi kristal HKUST-1 yang terlihat pada pengamatan SEM ditunjukkan pada Gambar 2.11. Pada Gambar 2.11-A kristal HKUST-1 berbentuk bulat tidak beraturan dan tidak bertepi sedangkan pada Gambar 2.11-B kristal HKUST-1 berbentuk lebih kubik dengan sudut-sudut tajam pada sisinya dan ditemukan beberapa kristal berbentuk oktahedral. Bentuk kristal dengan rute sintesis yang berbeda menyebabkan perbedaan morfologi pada hasil SEM. Sintesis pada suhu 140 °C tanpa DMF menyebabkan kristal berbentuk lebih bulat sedangkan pada suhu 100 °C menyebabkan kristal berbentuk kubik atau oktahedral (Chowdhury dkk, 2009; Lin dkk, 2012).

EDX merupakan salah satu tipe detektor penangkap sinar-X yang juga merupakan teknik mikroanalisis sinar-X. Saat ini, EDX diinstal pada kebanyakan SEM. Pengumpulan berkas sinar-X dapat digunakan untuk pengukuran kualitatif dan kuantitatif.

Energi Dispersi Sinar-X memanfaatkan spektrum dari sinar-X yang dipancarkan oleh sampel padat yang mengubah struktur bagian inti atom dengan sinar terfokus pada elektron untuk mendapatkan informasi mengenai komposisi kimianya. Pada EDX, sinar-X lewat melalui jendela berilium tipis ke detektor silikon terdoping lithium. Energi sinar-X yang masuk diukur dari jumlah pasangan lubang elektron yang dihasilkan dalam detektor silikon. Jendela berilium memisahkan vakum pada mikroskop dari kristal. Kristal ini didinginkan dengan nitrogen cair untuk mengurangi kebocoran arus. Resolusi energi rendah (sekitar 150 eV) adalah kelemahan dari EDX dibandingkan dengan WDS (*Wavelength Dispersive Sinar-X*). Namun, spektrum energi seluruh EDX dapat direkam secara bersamaan sehingga unsur dalam sampel dapat dengan cepat diidentifikasi. Analisis sinar-X secara kuantitatif berdasarkan intensitas sinar-X setiap elemen dalam sampel yang diukur dan dibandingkan dengan intensitas pengukuran standar murni suatu unsur. Konsentrasi setiap elemen

dalam sampel adalah rasio intensitas sinar-X dari setiap elemen dalam sampel dengan standar (Sheehan, 1995). Komposisi penyusun HKUST-1 dengan metode solvotermal terdiri dari unsur karbon (C) Oksigen (O) dan tembaga (Cu) yang masing-masing sebesar 25,57; 34,53 dan 39,90 % (Kumar dkk, 2013).



Gambar 2. 11 Morfologi HKUST-1 dari 2 jalur sintesis berbeda (a) sintesis suhu 140 °C (b) sintesis suhu 100 °C (Chowdhury dkk, 2009)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Alat dan Bahan

3.1.1 Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: gelas beker, *magnetic stirer*, *stainless-steels autoclave* dengan pelapis teflon, oven, corong kaca, kertas saring *whatmann*, spatula, pipet ukur, botol duran. Karakterisasi menggunakan Difraktometer Phillip X'Pert PN-1830 X-ray, *Fourier Transform Infra Red* SHIMADZU, *Scanning Electron Microscopy* Zeiss EVO MA 10, dan *Thermogravimetry Analyzer* (TGA-METTLER TOLEDO).

3.1.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian antara lain Tembaga (II) nitrat trihidrat $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [99%, Merck], 1,3,5-benzentrikarboksilat (umumnya dikenal sebagai *Trimetic Acid*) [98%, Merck], Air terdeionisasi, N, N-dimetilformamida (DMF) [99,5%, Merck], etanol [99,9%, Merck] dan metanol [99%, Merck].

3.2 Prosedur Kerja

3.2.1 Sintesis Cu-BTC

Metode sintesis Cu-BTC ini dilaporkan oleh Chowdhury dkk, (2009) dan dilakukan modifikasi variasi perbandingan pelarut etanol dan DMF pada penelitian ini. Mula-mula 2,077 g tembaga (II) nitrat trihidrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$ dilarutkan dalam 15 ml air terdeionisasi. Dalam wadah lain, 1,000 g 1,3,5-benzenetrikarboksilat $[\text{H}_3\text{BTC}]$ dilarutkan dalam 30 ml campuran etanol:N, N-dimetilformamida (DMF) 1:1 (sampel a) hingga 9:1 (sampel e). Sintesis HKUST-1 dilakukan untuk variasi air:etanol:DMF sesuai Tabel 3.1. Kedua larutan tersebut kemudian dicampur dan diaduk selama 15 menit. Campuran ini

kemudian dipindahkan ke autoklaf stainless steel berlapis teflon dan dipanaskan pada 100°C selama 10 jam.

Autoklaf didinginkan pada suhu kamar. Campuran yang didapat dipindahkan ke wadah lain untuk dibiarkan selama 2 hari. Kristal biru yang dihasilkan diisolasi dengan *filtrasi* dan diekstraksi dengan 30 ml metanol dengan cara perendaman. Hal ini dilakukan pada kondisi hangat ~55 °C dengan penangas minyak semalaman selama 3 hari berturut-turut. Ekstraksi ini bertujuan untuk menghilangkan DMF yang terlarut. Produk ini kemudian dikeringkan pada suhu kamar. Di samping itu dilakukan sintesis Cu-BTC dengan pengurangan volume air dalam perbandingan air:etanol:DMF 0,67:1:1 (ml) dengan pengulangan langkah yang sama dan dinamakan sampel f. Sampel f dibuat berbeda pada komposisi pelarut H₂O untuk membedakan gradasi warna antara H₂O dan DMF.

Tabel 3. 1 Variasi air:etanol:DMF pada sintesis HKUST-1

Sampel	a	b	c	d	e	f
Air (ml)	15	15	15	15	15	10
Etanol (ml)	15	18	21	24	27	15
DMF (ml)	15	12	9	6	3	15

3.3 Karakterisasi Hasil Sintesis

3.3.1 Difraksi Sinar-X (XRD)

Kristalinitas Cu-BTC dapat ditentukan melalui karakterisasi XRD. Pengukuran XRD dilakukan dengan Phillip X'Pert PN-1830 X-ray menggunakan sumber radiasi Cu-K α pada panjang gelombang $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ dengan 2θ mulai dari 5° sampai dengan 50°. Untuk karakterisasi, sebanyak ~1 gram sampel

ditempatkan pada holder yang telah disediakan. Hasil karakterisasi berupa data (kurva) antara intensitas puncak difraksi sampel dan sudut 2θ . Data tersebut kemudian dicocokkan dengan data Cu-BTC yang telah disintesis oleh Chowdhury dkk (2009) sebagai referensi.

3.3.2 Spektroskopi Infra Merah (FTIR)

Karakterisasi FTIR dilakukan dengan FTIR Shimadzu. Serbuk sampel Cu-BTC disiapkan melalui penggerusan dengan KBr pada perbandingan 1:99 (sampel:KBr). Penggerusan dilakukan dengan mortar agat hingga homogen kemudian ditekan dengan tekanan berat 5 ton hingga menjadi pellet dan ditempatkan pada *pellet holder*. Pelet yang terbentuk kemudian dianalisis FTIR dengan bilangan gelombang $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

3.3.3 Scanning Electron Microscope (SEM) dan EDX

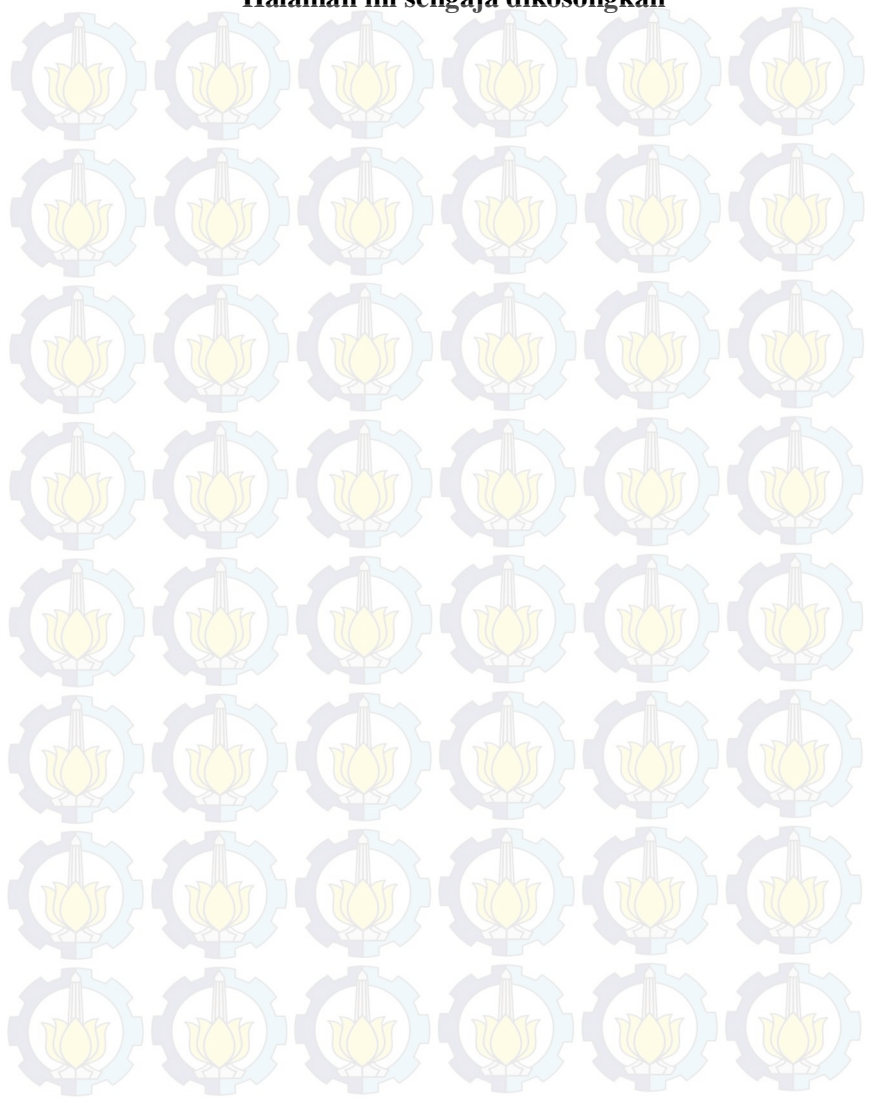
Analisis SEM digunakan untuk menentukan morfologi kristal dan mendapatkan perkiraan ukuran partikel dari material Cu-BTC. Preparasi sampel Cu-BTC dilakukan dengan meletakkan sedikit sampel pada permukaan sampel *holder* yang telah diberi *carbon tipe* kemudian dilakukan *coating* emas agar permukaan sampel dapat terdeteksi oleh SEM.

Analisis EDX sekaligus *mapping* dilakukan pada beberapa perbesaran untuk mendapatkan informasi tentang komposisi kimia pada titik tertentu dan penyebaran unsur logam dan ligan yang telah disintesis.

3.3.4 Analisis Termogravimetri (TGA)

Serbuk biru yang diperoleh dianalisis dengan TGA untuk menentukan stabilitas termal dari Cu-BTC. Analisis TG dilakukan dalam aliran gas N_2 (150 ml /menit). Pengukuran TG dilakukan dari suhu kamar ($\sim 25^\circ\text{C}$) sampai 800°C dengan laju pemanasan $10^\circ\text{C}/\text{menit}$.

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

Material HKUST-1 atau Cu-BTC telah disintesis dengan prekursor tembaga nitrat trihidrat $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, asam 1,3,5 benzentrikarboksilat (H_3BTC) dalam pelarut air, etanol dan N-N'-dimetilformamida (DMF). Proses sintesis dilakukan dengan metode solvothermal pada suhu 100°C selama 10 jam dalam autoklaf berlapis teflon dengan variasi volume pelarut air:etanol:DMF berturut-turut untuk sampel (a) – (e) adalah 1:1:1, 1:1,2:0,8, 1:1,4:0,6, 1:1,6:0,4, 1:1,8:0,2. Di samping itu untuk mengetahui pengaruh volume air terhadap karakteristik padatan yang dihasilkan, dilakukan sintesis Cu-BTC dengan pengurangan volume air dengan perbandingan air:etanol:DMF sebesar 0,67:1:1 (sampel f).

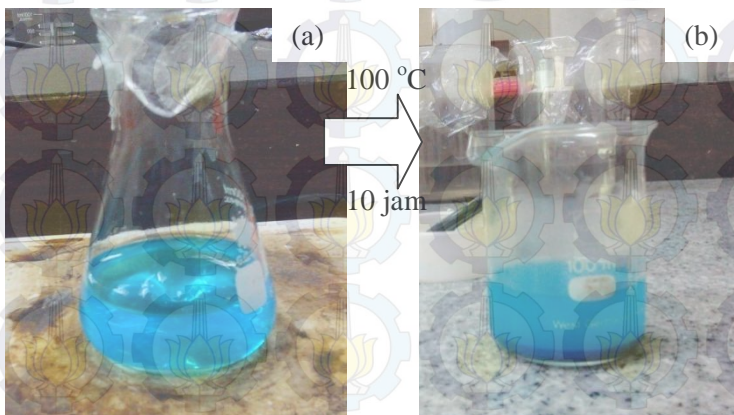
Padatan hasil sintesis masing-masing dikarakterisasi menggunakan difraktometer Sinar-X (XRD), spektrofotometer Infra Merah (FT-IR), *Scanning Elektron Microscope-Energy Dispersive Sinar-X* (SEM-EDX), dan *Termogravimetry Analysis* (TGA).

4.1. Sintesis Cu-BTC dalam Pelarut dengan Pengurangan DMF

Sintesis Cu-BTC dengan metode solvothermal pada suhu 100°C mengacu pada penelitian Chowdhury dkk, 2009. Modifikasi yang dilakukan pada penelitian ini terletak pada variasi perbandingan pelarut etanol dan DMF.

Tahap awal sintesis yaitu pelarutan tembaga nitrat trihidrat dalam air terdeionisasi sedangkan ligan 1,3,5 benzentrikarboksilat (BTC) dilarutkan dalam campuran pelarut etanol:DMF sesuai perbandingan pada Tabel 3.1. Proses pelarutan ini penting karena untuk membentuk kristal yang baru (kristalisasi) seluruh reaktan harus larut. Dari hasil pengamatan, larutan tembaga nitrat

berwarna biru jernih dan larutan ligan BTC tidak berwarna. Larutan tembaga nitrat dan ligan kemudian dicampurkan dan diaduk menggunakan *magnetic stirrer* dengan kecepatan 700 rpm selama 15 menit untuk memperoleh campuran yang homogen (Gambar 4.1-a). Larutan yang didapat berwarna biru cerah dan jernih. Pengadukan dilakukan dengan kondisi tertutup agar pelarut yang volatil tidak hilang. Pelarut etanol-DMF digunakan untuk mendispersi ligan 1,3,5 benzentrikarboksilat agar lebih cepat terdispersi dengan ion logam tembaga.

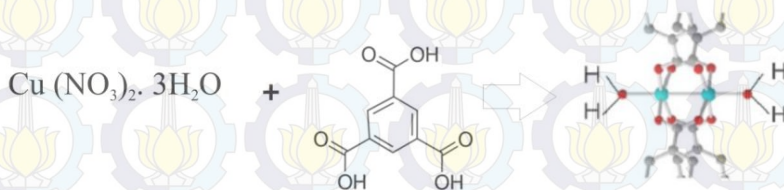


Gambar 4. 1 Perubahan yang teramati pada campuran logam-ligan sebelum (a) dan sesudah (b) pemanasan 100°C selama 10 jam

Setelah pengadukan dilakukan selama 15 menit maka larutan dipindahkan ke dalam autoklaf dengan pelapis teflon dan dipanaskan dalam oven selama 10 jam pada suhu 100 °C. Kemudian autoklaf didinginkan ke suhu ruang dan diperoleh campuran berwarna biru kehijauan serta terbentuk endapan berwarna biru (Gambar 4.1-b). Campuran yang didapat dibiarkan selama 2 hari agar tumbuh dan diperoleh endapan yang stabil. Padatan mencapai suhu akhir kestabilan pada suhu ruang. Padatan mengendap di bawah dan terpisah dengan filtratnya yang

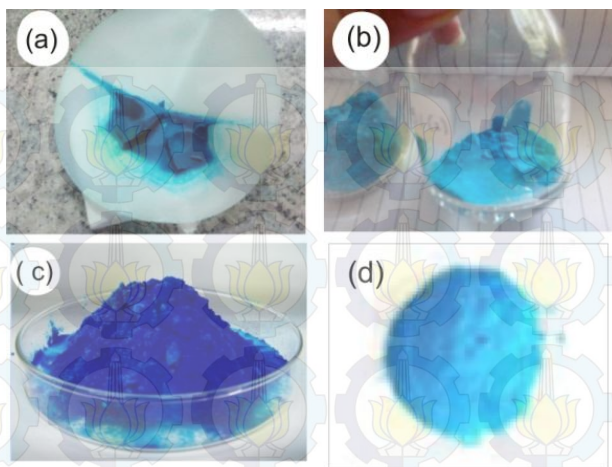
berwarna biru keruh. Dari hasil pengamatan terdapat koloid pada permukaan filtrat berwarna kehitaman yang merupakan pengotor dari DMF terlarut (Chowdhury dkk, 2009).

Reaksi yang terjadi ditunjukkan oleh Gambar 4.2. Ikatan pendek Cu-Cu membentuk struktur seperti *paddle wheel* yang merupakan struktur seperti kincir air. Struktur inilah yang akan tumbuh membentuk jaringan 3 dimensi. Padatan Cu-BTC yang diperoleh (Gambar 4.3) menunjukkan bahwa kristal terbentuk dari berwarna biru kehijauan (*prussian blue*) hingga biru cerah (*light blue*) sesuai dengan sintesis yang pernah dilakukan oleh Chui dkk, (1999), Schlitte dkk, (2004) dan Kim, dkk (2012).



Gambar 4. 2 Reaksi yang terjadi pada sintesis Cu-BTC (Klimakow dkk, 2012)

Filtrat yang bercampur endapan dipisahkan dengan cara didekantasi dan disaring dengan kertas saring *whatmann*. Endapan biru yang didapat direndam dengan metanol 30 ml dan dibiarkan dalam kondisi hangat (~55 °C) pada penangas minyak semalaman dan dilakukan selama 3 hari berturut turut (Gambar 4.4). Perendaman dengan metanol ini bertujuan untuk membersihkan kristal Cu-BTC dari pelarut DMF dan ligan karboksilat yang tidak bereaksi. Adanya pengaruh pelarut yang tidak diinginkan akan menutup situs logam tembaga. Hal ini dapat menyebabkan berkurangnya sisi aktif asam Lewis dan kemampuan katalisis juga akan menurun (Yan dkk, 2014). Pada prosesnya kristal Cu-BTC tidak larut dalam metanol.



Gambar 4. 3 Padatan Cu-BTC (a) sampel-a hasil sintesis sebelum pengeringan (b) sampel-a hasil sintesis setelah pengeringan (c) hasil sintesis Kim dkk, (2012) (d) hasil sintesis Schlichte dkk, (2004)



Gambar 4. 4 Perendaman padatan Cu-BTC dengan metanol

Metanol merupakan pelarut polar protik dan memiliki sifat hidrofilik yang dapat menghilangkan sisa DMF dan pelarut lain karena kemampuan mendonorkan proton secara alami. Padatan Cu-BTC sangat stabil dengan pencucian maupun *treatment* penambahan pelarut lain setelah sintesis (Yan dkk, 2014).

Pemanasan yang merata pada padatan Cu-BTC akan memisahkan kristal dari pengotor secara sempurna. Padatan berwarna biru yang didapat semakin berwarna biru dan bersih dari pengotor. Hal ini dapat dilihat dari hasil cucian metanol yang digunakan yang semakin jernih saat perendaman metanol di hari ke-3. Komposisi Cu-BTC dan massa kristal sampel (a) – (f) yang diperoleh sebelum pencucian ditunjukkan pada Tabel 4.1.

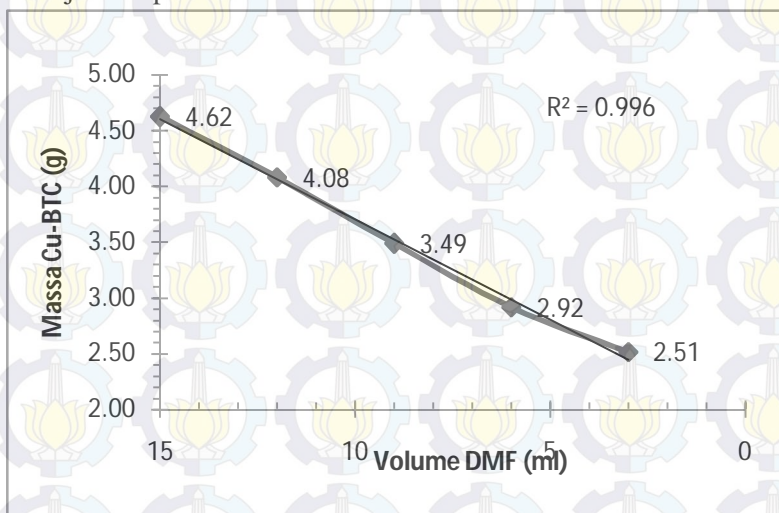
Tabel 4. 1 Komposisi dan Massa padatan Cu-BTC sebelum pencucian

nama	Massa Cu-Nitrat (g)	massa H ₃ BTC (g)	Volume H ₂ O (ml)	EtOH: DMF	Massa Cu-BTC sebelum dicuci (g)
(a)	2,0741	1,0003	15	1:1	4,62
(b)	2,0725	1,0005	15	6:4	4,08
(c)	2,0714	1,0003	15	7:3	3,49
(d)	2,0770	1,0002	15	8:2	2,92
(e)	2,0776	1,0002	15	9:1	2,51

Pada ekstraksi dengan metode perendaman ini terjadi pengurangan massa sebelum dan sesudah pencucian. Massa sampel (a), (b), (c), (d) dan (e) berturut-turut setelah dicuci dengan metanol yaitu 3,3035 g, 2,1037 g, 2,2525 g, 2,0794 g, 1,999 g. *Trend* massa ini cenderung turun meskipun pada sampel (c) memiliki massa yang sedikit lebih besar dari sampel (b). Pengurangan massa ini disebabkan oleh berkurangnya molekul pengotor seperti DMF ataupun ligan yang tidak bereaksi. Dari literatur sebelumnya, padatan Cu-BTC yang diperoleh dari filtrasi

lebih baik diekstrak menggunakan soklet, dengan kondisi seperti demikian padatan tidak akan bercampur lagi dengan pelarut (Chowdhury dkk, 2009). Metode ini lebih baik daripada menggunakan metode perendaman yang telah dipilih (*soak method*).

Padatan Cu-BTC yang didapat dipisahkan dengan cara mendekantasi metanol dan dibiarkan kering pada suhu ruang. Padatan Cu-BTC yang diperoleh berupa serbuk padatan bertekstur halus berwarna biru muda yang menunjukkan kesamaan dengan kristal Cu-BTC yang pernah disintesis sebelumnya. Penurunan massa hasil sintesis secara umum ditunjukkan pada Gambar 4.5.

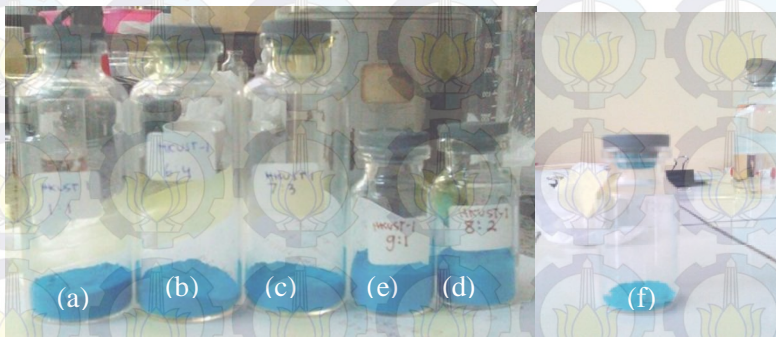


Gambar 4. 5 Penurunan massa Cu-BTC terhadap penurunan volume DMF

Penurunan massa ini sangat teratur ditunjukkan dengan regresi sebesar 0,996. Penurunan massa diakibatkan kondisi kurang optimum pada saat reaksi suhu 100 °C. DMF pada reaksi ini merupakan pelarut protik yang membantu proses deprotonasi

dari ligan. Meskipun DMF ini dikurangi volumenya, kristal Cu-BTC masih dapat terbentuk akan tetapi molekul yang bereaksi pada suhu tersebut tidak keseluruhan. Molekul DMF merupakan molekul yang besar, keberadaan molekul ini sangat membantu untuk proses perpanjangan rantai dan pembentukan kerangka yang sangat luas dan porositas tinggi (Chui dkk, 1999; Khan dkk, 2009).

Dari hasil pengamatan Gambar 4.6, serbuk Cu-BTC yang diperoleh dari sampel (a) – (e) tidak menunjukkan adanya gradasi warna yang signifikan kecuali terhadap sampel (f). Awalnya gradasi warna ditunjukkan oleh padatan sebelum proses pencucian kristal yaitu dengan perbandingan etanol:DMF 1:1 (a) serbuk memiliki warna hijau sedikit kebiruan, kristal 6:4 (b) memiliki warna biru sedikit kehijauan, kristal 7:3 (c) memiliki warna biru cerah dan semakin cerah untuk serbuk 8:2 (d) dan 9:1 (e) tetapi setelah pencucian semua serbuk sampel (a) – (e) berwarna biru muda, hanya serbuk sampel (f) berwarna biru cerah.



Gambar 4. 6 Serbuk biru $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ sampel (a), (b), (c), (d), (e) dan (f)

Setelah pencucian padatan Cu-BTC menggunakan metanol, warna semua kristal Cu-BTC menjadi biru muda. Hal ini menunjukkan bahwa warna kehijauan adalah DMF pengotor yang

terlarut sehingga membuat warnanya menjadi lebih pekat. Saat DMF terlarut ini dicuci dengan metanol maka warna asli padatan Cu-BTC kembali berwarna biru cerah. Pada sintesis Cu-BTC gradasi warna disebabkan karena perubahan volume H₂O yang ditunjukkan oleh sampel (f) dengan perbandingan air:etanol:DMF 0,67:1:1 (ml). Kristal Cu-BTC memiliki rumus molekul $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, keberadaan H₂O inilah yang mempengaruhi kecerahan kristal Cu-BTC, semakin sedikit volume H₂O yang digunakan warna padatan menjadi lebih biru muda dan strukturnya menjadi lebih halus. Oleh karena itu, berdasarkan pengamatan fisik pengurangan jumlah DMF tidak menyebabkan perubahan warna kristal Cu-BTC.

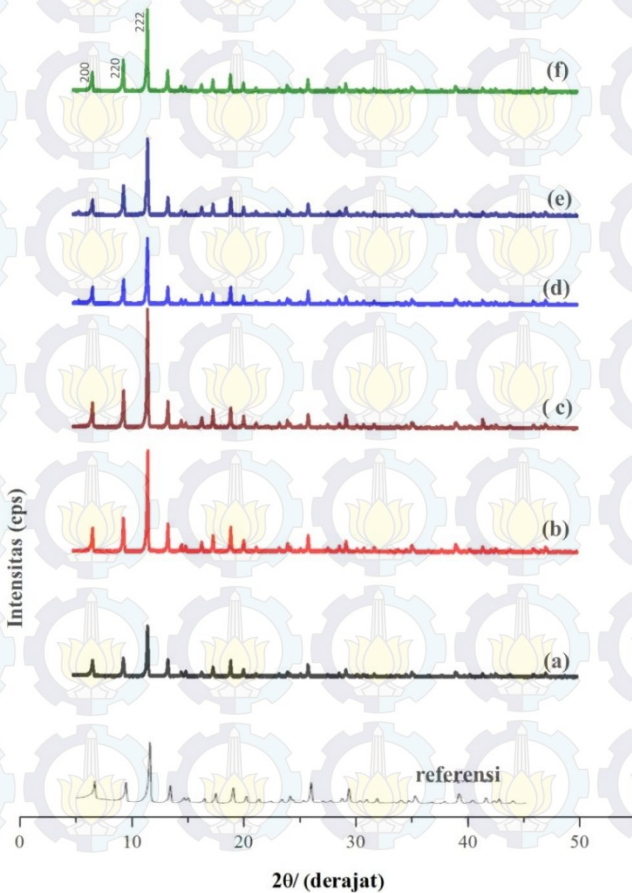
4.2. Karakterisasi Padatan Hasil Sintesis

4.2.1 Hasil Karakterisasi Difraksi Sinar-X

Hasil karakterisasi XRD padatan Cu-BTC seperti yang terlihat pada Gambar 4.7 menunjukkan pola XRD dari katalis Cu-BTC hasil sintesis dan dibandingkan dengan Cu-BTC referensi. Dari difraktogram, kristal Cu-BTC telah terbentuk karena terdapat kecocokan puncak dengan Cu-BTC hasil sintesis Chowdhury, dkk (2009) yang menggunakan etanol:DMF 1:1 tanpa melalui adanya fase lain. Munculnya puncak yang tajam menunjukkan kristalinitas dan kemurnian dari kristal Cu-BTC yang didapat sangat tinggi. Jumlah puncak tajam pada karakterisasi XRD ini menunjukkan jumlah bidang kristal dari Cu-BTC.

Puncak-puncak khas dari material Cu-BTC hasil sintesis maupun pembanding dapat dilihat pada Tabel 4.2. Puncak tersebut muncul pada sudut $2\theta=11,6^\circ$ sebagai puncak khas dengan intensitas yang sangat tinggi diikuti dengan puncak ke-2 pada $2\theta=9,5^\circ$ dan $2\theta=6,7^\circ$. Hal tersebut sesuai dengan penelitian oleh Chui dkk (1999), Schlichte dkk (2004) dan Chowdhury dkk, (2009) dimana intensitas puncak tertinggi muncul pada $2\theta \sim 11,5$. Seluruh difraktogram kristal Cu-BTC (a), (b), (c), (d) dan (e) hasil sintesis turut menunjukkan puncak karakteristik pada 2θ yang sama tanpa disertai pergeseran puncak. Sampel (c)

menunjukkan tingkat kristalinitas paling tinggi (HKUST-1 dengan perbandingan etanol:DMF 7:3) dengan menghitung luasan di bawah puncak menggunakan bantuan software *origin*. Hal tersebut mengindikasikan bahwa terdapat kondisi optimum untuk mencapai tingkat kristalinitas yang tinggi. Pengurangan DMF dalam sintesis tidak menyebabkan perubahan struktur kerangka, hal ini diperjelas dengan tidak adanya pergeseran puncak pada 2θ secara signifikan.



Gambar 4. 7 Difraktogram dari HKUST-1 referensi dengan sampel (a), (b), (c), (d), (e) dan (f).

Tabel 4. 2 Puncak karakteristik dan derajat kristalinitas dari material Cu-BTC dengan variasi pengurangan DMF

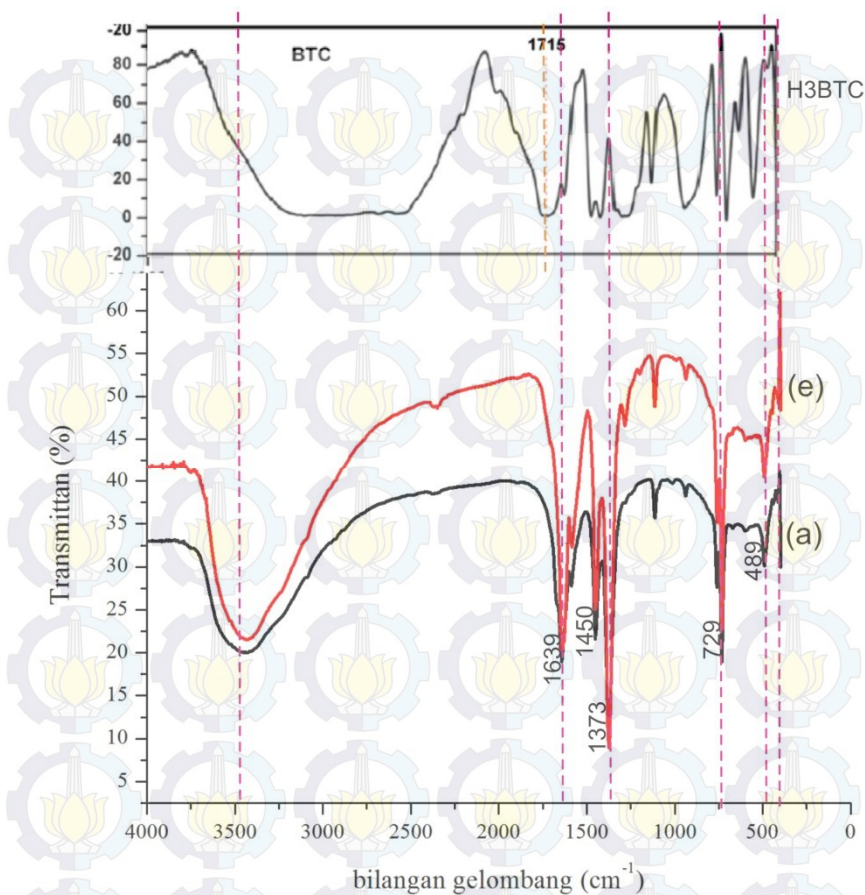
Sampel	Sudut 2θ ($^{\circ}$)			Σ Luas area di bawah kurva	Derajat kristalinitas (%)
	Puncak 1	Puncak 2	Puncak 3		
(a)	11,64	9,49	6,70	3837,54	61,67
(b)	11,65	9,48	6,73	5368,69	86,28
(c)	11,65	9,50	6,73	6222,44	100
(d)	11,63	9,50	6,73	4030,33	64,77
(e)	11,62	9,49	6,73	4679,86	75,21
(f)	11,61	9,47	6,70	4564,12	73,35

4.2.2 Hasil Analisis FTIR

Hasil Analisis FT-IR menunjukkan bahwa spektra Cu-BTC muncul dengan bilangan gelombang yang sama dengan Cu-BTC yang disintesis pada umumnya seperti pada Tabel 4.3. Pita serapan Cu-BTC dibandingkan dengan spektra H_3BTC yang ditunjukkan oleh Gambar 4.8 mengalami beberapa pergeseran.

Tabel 4. 3 Bilangan gelombang yang muncul pada Cu-BTC referensi dan hasil sintesis

$1/\lambda$ (cm^{-1})		
Cu-BTC (pada umumnya)	Sampel (a)	Sampel (e)
1374, 1450	1373, 1450	1373, 1450
1599, 1646	1589, 1643	1585, 1639
3000-3500	3000-3500	3000-3600



Gambar 4. 8 Spektra FTIR HKUST-1 sampel (a),(e) dan H₃BTC

Spektra Absorpsi IR pada kompleks Cu²⁺ dan ligan 1,3,5-benzotrikarboksilat oleh Gambar 4.8 menunjukkan bahwa kompleks telah terbentuk. Pergeseran dari bilangan gelombang 2400-3200 cm⁻¹ ke serapan yang tidak lebih lebar pada bilangan gelombang 3300-3600 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus -OH dari

H₂O yang terikat pada kompleks Cu-BTC. Hal ini menunjukkan gugus -OH asam yang biasanya muncul dengan serapan sangat lebar dari ligan sudah tidak ada. Serapan tajam pada daerah 1600-1650 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus C=O karbonil. Pada panjang gelombang ini terjadi pergeseran dari puncak H₃BTC yang semula 1700-1750 cm⁻¹ (Kumar dkk, 2013) menjadi 1600-1650 cm⁻¹. Pergeseran ini menunjukkan ligan telah menjadi kompleks dengan Cu²⁺. Hal ini juga menjelaskan bahwa DMF telah mende protonasi asam benzentrikarboksilat serta menghilangkan asam benzentrikarboksilat yang mengganggu (Khan dkk, 2009). Serapan tajam pada daerah 1400-1450 cm⁻¹ menunjukkan adanya ikatan C=C aromatik (Yan dkk, 2014). Pada daerah *finger print* muncul puncak dengan bilangan gelombang ~700 cm⁻¹. Berdasarkan literatur, spektra ini menunjukkan ikatan Cu-O pada kompleks Cu-BTC. Munculnya puncak pada panjang gelombang 400-500 cm⁻¹ menunjukkan masih ada CuO yang terbentuk saat nukleasi kristal (Kumar dkk, 2013). CuO merupakan produk yang tidak diinginkan. Meskipun terbentuk CuO, namun jumlahnya sangat kecil karena tidak mempengaruhi kristalinitas Cu-BTC pada karakterisasi XRD.

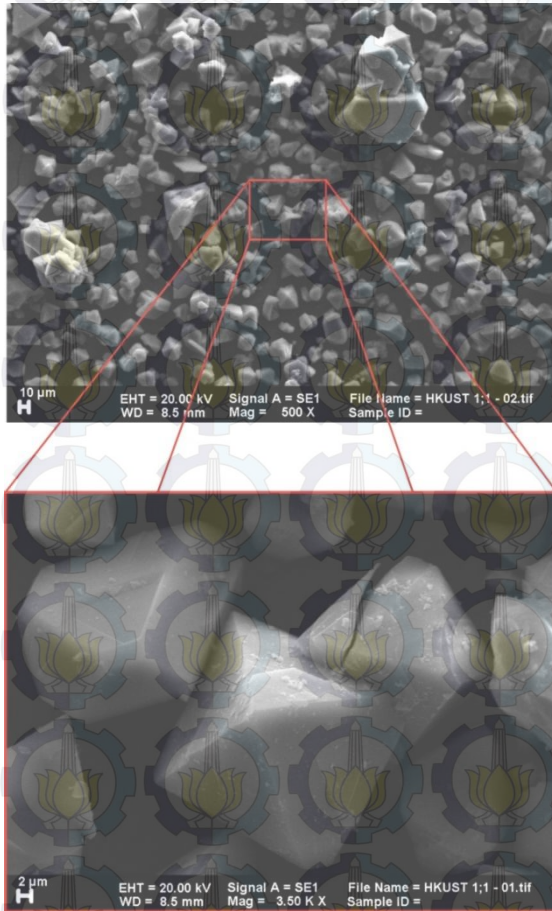
Hasil analisis IR menunjukkan DMF tidak mempengaruhi gugus yang aktif pada struktur kerangka Cu-BTC karena spektra IR pada perbandingan etanol:DMF 1:1 dan 9:1 tidak mengalami pergeseran puncak. Artinya struktur Cu-BTC stabil dan pengurangan volume DMF tidak mempengaruhi perpanjangan ikatan antara atom Cu dengan O maupun C dengan O.

4.2.3 Hasil pengamatan SEM dan Analisis EDX

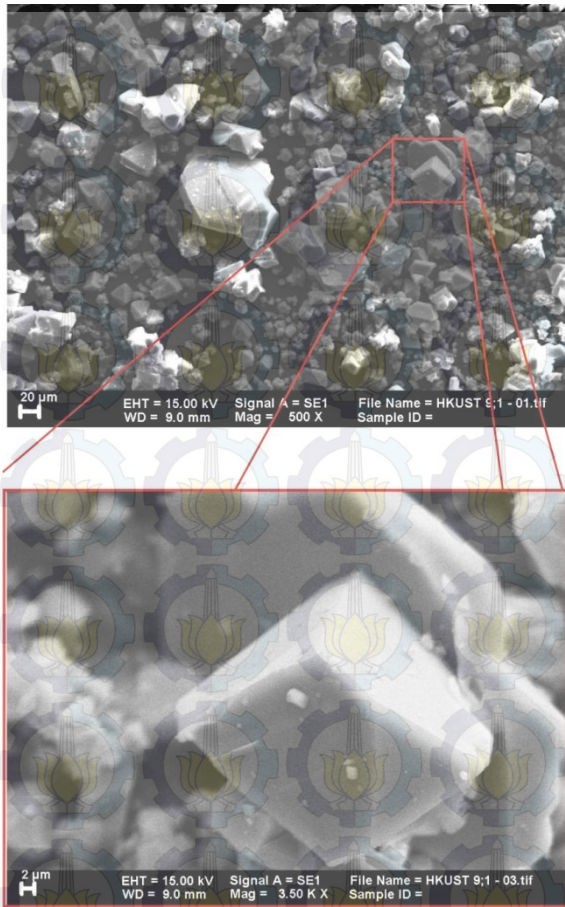
Hasil pengamatan morfologi padatan Cu-BTC dengan pengurangan DMF ditunjukkan pada Gambar 4.9 dan 4.10. Morfologi sampel Cu-BTC dengan perbandingan etanol:DMF 1:1 dan 9:1 yang diperoleh menunjukkan ketidakseragaman kristal seperti yang ditunjukkan oleh sampel (a) pada Gambar 4.9 dan sampel (b) pada Gambar 4.10. Dengan variasi pengurangan DMF juga menunjukkan bahwa keberadaan DMF mengarahkan kristal untuk membentuk agregat (Khan dkk, 2009). Semakin sedikit jumlah DMF yang digunakan untuk sintesis, morfologi pada kenampakan kristal semakin kasar dan tidak beraturan. Pada sampel (a) morfologi yang terbentuk lebih homogen dan ditemukan banyak kenampakan kristal berbentuk kubik daripada sampel (e). Apabila diperbesar pada Gambar 4.9 dan 4.10 terlihat lebih jelas morfologi Cu-BTC ada yang berbentuk oktahedral akan tetapi pada sampel (a) bentuk oktahedral terlihat lebih sempurna meskipun banyak ditemukan kenampakan kristal dengan ukuran sangat besar yang mengganggu pengamatan keseragaman kristal oktahedral yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh DMF menstimulasi bentuk kristal yang lebih teratur dan oktahedral. Akan tetapi pemakaian DMF yang berlebihan dan suhu yang rendah kurang dapat mengoptimasi pembentukan kristal yang lebih seragam pada Cu-BTC. Pengurangan DMF ini menyebabkan hanya beberapa saja yang membentuk oktahedral. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya bahwa Cu-BTC disintesis suhu rendah biasanya morfologi yang terbentuk adalah kubik dan memiliki tepi yang tajam sedangkan pada suhu tinggi cenderung berbentuk bulat tidak beraturan dan tidak bersudut (Chowdhury dkk, 2009).

Pengaruh pengurangan volume H_2O dijelaskan dalam Gambar 4.11. Pengurangan volume H_2O membuat ukuran kenampakan kristal menjadi lebih kecil daripada Cu-BTC yang disintesis dengan tanpa pengurangan H_2O . Hal ini dapat dilihat dengan membandingkan Gambar 4.9 dengan 4.11. Sampel (f)

juga menunjukkan bentuk oktahedral (Gambar 4.11-b) akan tetapi kristal oktahedral ditemukan pada perbesaran yang lebih besar dari Gambar 4.9 dan 4.10. Selain itu, terlihat lebih jelas adanya kenampakan kristal lain berbentuk kubik dan dodekahedral.



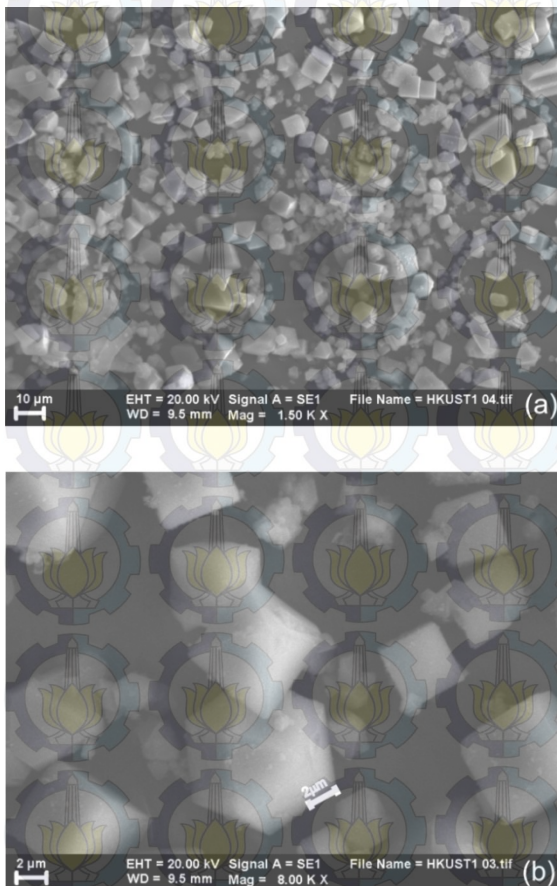
Gambar 4. 9 Morfologi HKUST-1 sampel (a)



Gambar 4. 10 Morfologi HKUST-1 sampel (e)

Berdasarkan Gambar 4.11 morfologi Cu-BTC terlihat lebih homogen dan mayoritas berbentuk kubik. Pada penelitian yang pernah dilaporkan H_2O , MeOH dan EtOH merupakan donor proton yang sangat kuat. H_2O merupakan pelarut yang memiliki sifat polar protik yang dapat dengan mudah membentuk

koordinasi dengan ion Cu^{2+} dan membentuk ligan. Selain itu H_2O akan menggantikan koordinasi DMF dengan kompleks Cu-BTC. Pengurangan volume H_2O pada sintesis Cu-BTC menyebabkan keberadaan H_2O yang terikat pada Cu_3BTC_2 lebih sedikit sehingga dapat menurunkan ukuran kristal dan kenampakan kristal yang terbentuk lebih seragam (Gambar 4.11) (Khan dkk, 2009; Yang dkk, 2013).



Gambar 4. 11 (a) Morfologi HKUST-1 sampel (f), (b) kenampakan morfologi HKUST-1 terlihat lebih jelas berbentuk kubik-oktahedral-dodekahedral.

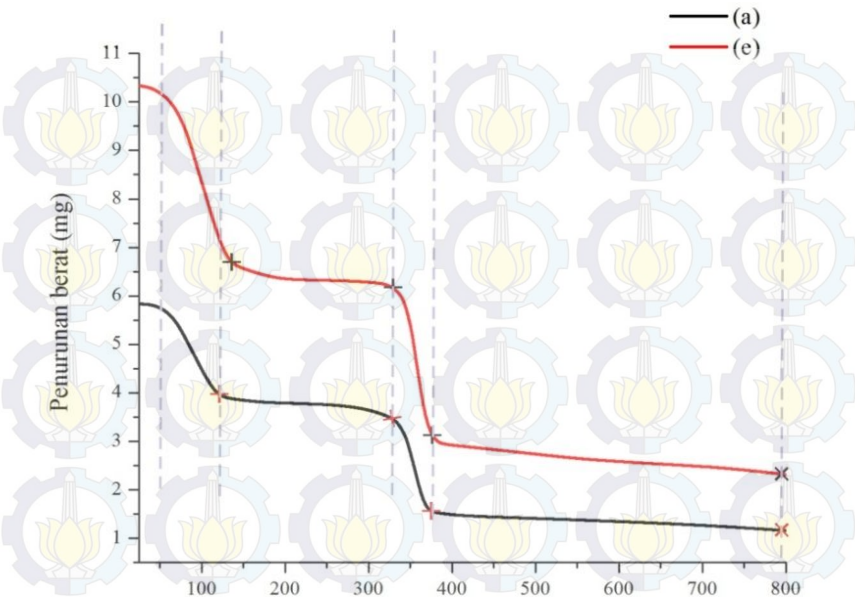
Hasil Analisis EDX untuk sampel (a), (e) dan (f) dapat dilihat pada Tabel 4.3. Tabel tersebut menunjukkan perkiraan komposisi unsur karbon (C), oksigen (O) dan tembaga (Cu) pada beberapa titik yang terletak pada bagian kristal. Masing-masing unsur memberi kontribusi yang hampir sama pada pembentukan MOF HKUST-1. Jumlah % Cu paling banyak terdapat pada sampel (a) yang disintesis tanpa mengurangi volume DMF dan H₂O.

Tabel 4. 4 Hasil EDX HKUST-1

No	Unsur	Berat (%) pada:		
		Cu-BTC (a)	Cu-BTC (e)	Cu-BTC (f)
1	C	27,02	27,26	43,78
2	O	35,34	45,63	32,75
3	Cu	37,63	27,11	20,22
4	N	-	-	3,26

4.2.4 Hasil Analisis Termogravimetri (TGA)

Hasil analisis termogravimetri ini sangat penting untuk mengetahui stabilitas termal dari padatan Cu-BTC. Penurunan massa yang terjadi menunjukkan komponen-komponen penyusun Cu-BTC. Hasil analisis menggunakan TGA diberikan dalam bentuk kurva penurunan % berat senyawa dalam cuplikan (mg) terhadap kenaikan suhu (°C). Untuk Cu-BTC pemanasan dilakukan hingga suhu 800°C dan menghasilkan kurva termogram. Pada Gambar 4.12 menunjukkan kurva penurunan massa Cu-BTC ada 3 tahapan didukung dengan persentase pengurangan berat masing-masing tahapan pada Tabel 4.5. Sampel (a) dan (e) mengalami pengurangan berat yang signifikan pada kisaran suhu ~100 °C dan ~300 °C. Tahapan pertama hilangnya komponen yang berisi pelarut mudah menguap pada suhu 30-120 °C (Chowdhury dkk, 2009; Kumar dkk, 2013).



Gambar 4. 12 Perbandingan Termogram Cu-BTC sampel (a) dan sampel (e)

Tabel 4. 5 Persentase pengurangan berat masing-masing padatan hasil sintesis

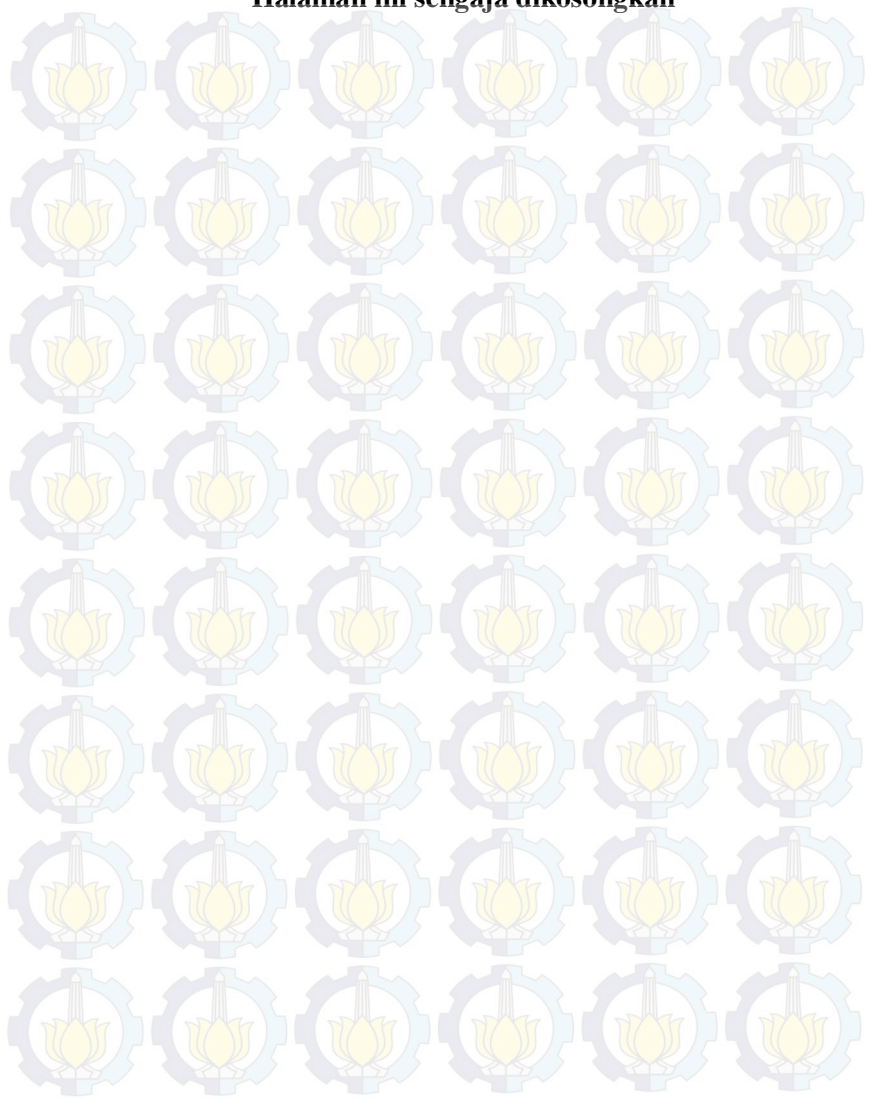
Sampel	Massa Padatan yang Hilang (%) pada Rentang Suhu Tertentu (°C)			Stabilitas Termal
	Tahap I	Tahap II	Tahap III	
Cu-BTC 1:1 (a)	30-120 °C (35,08%)	120-300 °C (~0%)	300-400 °C (45,07%)	350 °C
Cu-BTC 9:1 (e)	30-120 °C (38, 60%)	200-400 °C (~0%)	300-400 °C (37,34%)	350 °C

Penurunan pada kisaran suhu ~ 100 °C untuk kedua sampel ini secara luas berbeda yaitu 35% untuk sampel a dan 39% untuk sampel e. Pada kisaran suhu yang sama dari tahap satu maupun tahap 2 penurunan massa sampel (e) sangat drastis dibandingkan dengan sampel (a). Hal ini menunjukkan bahwa DMF mampu membantu proses pembentukan kristal Cu-BTC lebih banyak dan mengurangi molekul H_2O yang tidak bereaksi menjadi ligan.

Tahapan ke-dua yaitu hilangnya molekul air pada suhu 120-300 °C. Pada tahap ini hilangnya molekul H_2O tidak terhitung dengan kurva TGA karena membentuk plato yang sangat datar untuk itu harus dihitung secara manual. Tahapan ketiga disusul dengan rusaknya kerangka Cu-BTC pada kisaran suhu 360 °C. Sampel (a) dan (e) mengalami pengurangan berat yang signifikan pada kisaran suhu 300-400 °C dimana terjadi dekomposisi ligan karboksilat dan rusaknya struktur Cu-BTC membentuk CuO. CuO terbentuk saat pemanasan mencapai suhu 350 °C (Chowdhury dkk, 2009; Schlichte dkk, 2004). Stabilitas termal ditentukan saat padatan mulai mengalami dekomposisi ligan organik yang berarti padatan tidak lagi mampu mempertahankan struktur kerangkanya. Pada penelitian ini, pengurangan DMF dalam sintesis Cu-BTC tidak mengakibatkan penurunan stabilitas termal. Rusaknya kerangka Cu-BTC sama-sama terjadi pada kisaran suhu 350 °C.

Pengurangan berat (%) dan stabilitas termal padatan hasil sintesis pada tahapan ke-tiga menunjukkan massa padatan yang hilang dari sampel (a) lebih banyak daripada sampel (e) (Tabel 4.5). Hal ini juga membuktikan bahwa pada sampel (a) jumlah ligan yang terikat pada Cu lebih banyak daripada sampel (e). Apabila dihubungkan dengan perkiraan analisis SEM-EDX %Cu sebagai atom pusat paling banyak adalah sampel (a) sehingga hal ini membuat kerangka MOF semakin besar daripada sampel (e).

“Halaman ini sengaja dikosongkan”



BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

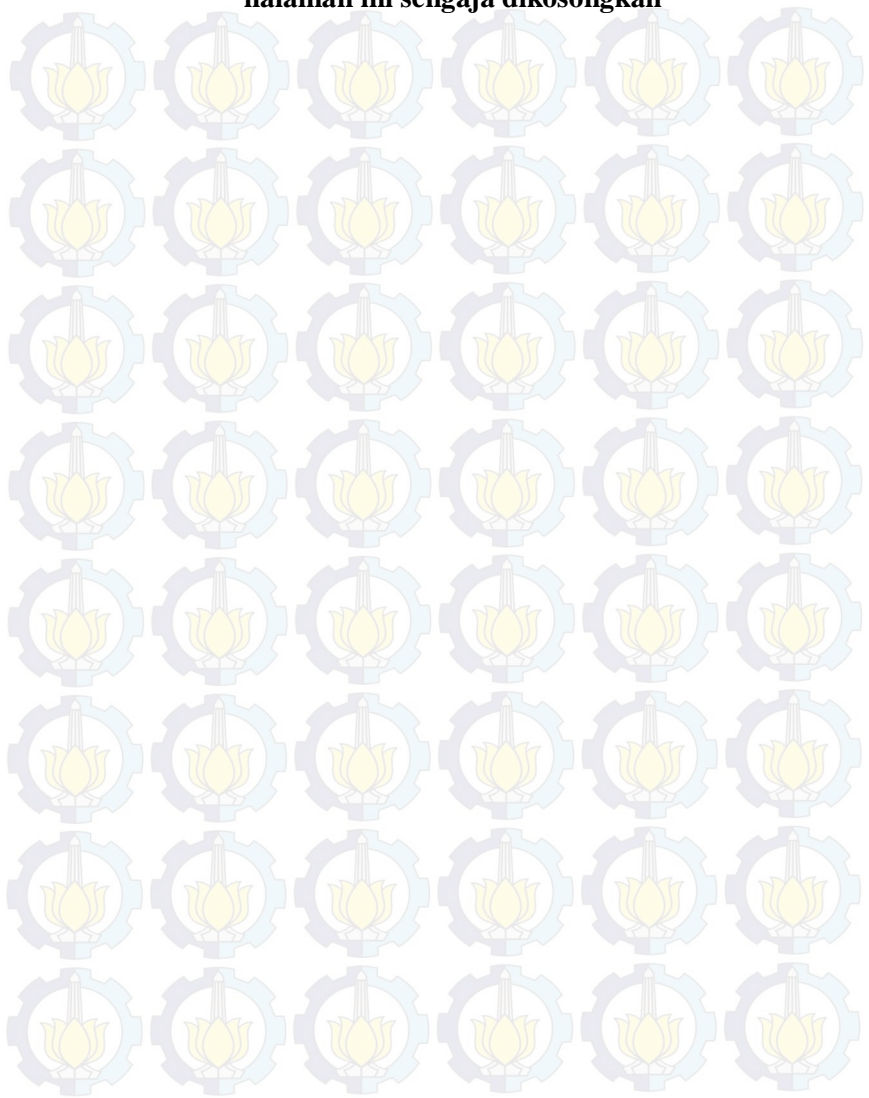
5.1 Kesimpulan

Pada sintesis Cu-BTC dengan variasi rasio etanol:DMF diperoleh informasi bahwa kristal Cu-BTC terbentuk dengan krsitalinitas yang tinggi pada semua variasi. Morfologi kristal Cu-BTC berbentuk oktahedral namun tidak seragam. Pengaruh DMF pada sintesis Cu-BTC menunjukkan bahwa semakin sedikit volume pelarut DMF yang digunakan maka massa kristal Cu-BTC yang terbentuk semakin kecil. Keberadaan DMF membantu pembentukan kristal Cu-BTC lebih banyak dan lebih besar sedangkan etanol dan air membuat kristal Cu-BTC yang terbentuk lebih seragam. Pelarut DMF tidak menyebabkan penurunan stabilitas termal Cu-BTC. Cu-BTC sampel (a) dan (e) stabil pada pemanasan hingga suhu ~ 350 °C. Persen penurunan berat Cu-BTC dengan etanol:DMF=9:1 lebih signifikan pada saat pelepasan tahap pertama dan tahap ke-3.

5.2 Saran

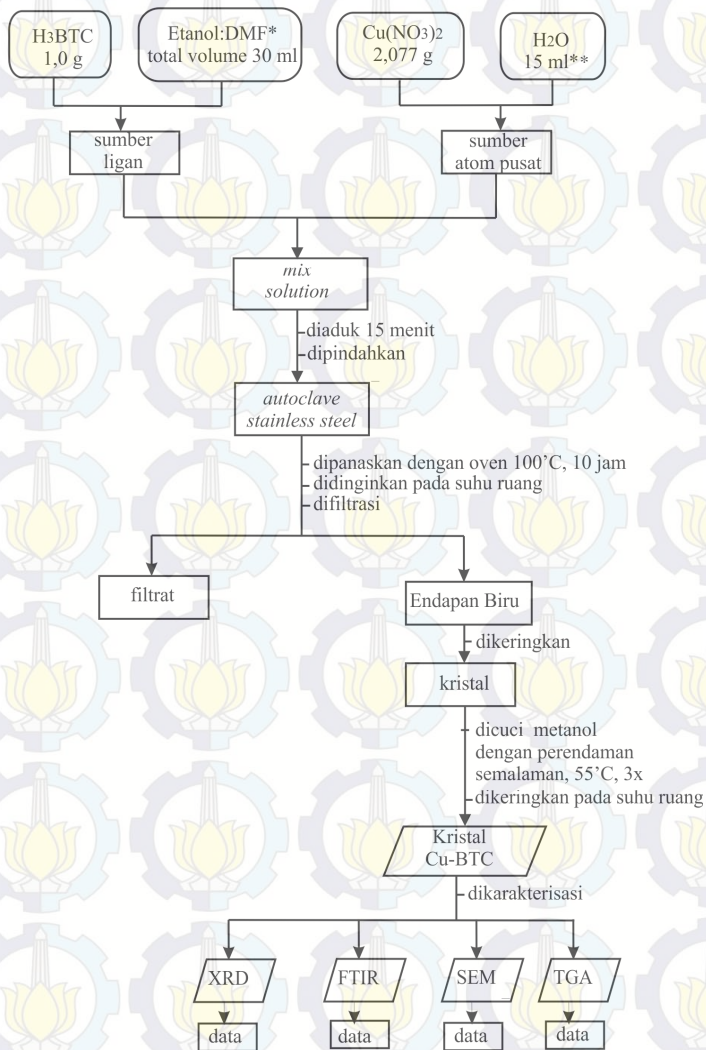
Dalam penelitian ini belum diketahui porositas dan ukuran partikel dari MOF HKUST-1. Sehingga perlu adanya penelitian lanjutan dengan pengukuran isothermal adsorpsi nitrogen.

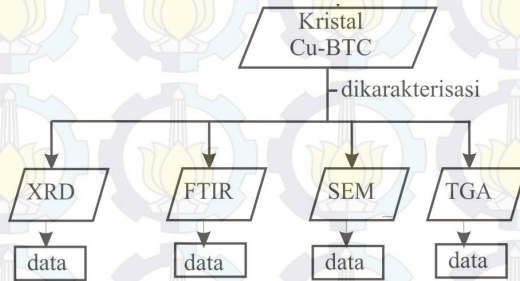
“halaman ini sengaja dikosongkan”



LAMPIRAN A SKEMA KERJA

A.1 Skema Kerja Sintesis HKUST-1





(*) = Variasi rasio volume etanol:DMF sampel (a) – (e)
berturut-turut (1:1), (6:4), (7:3), (8:2), (9:1)

(**) = Sampel (f) volume H_2O = 10 ml dan volume
etanol:DMF 1:1

LAMPIRAN B

PERHITUNGAN KRISTALINITAS RELATIF

Perhitungan kristalinitas relatif HKUST-1 hasil sintesis dapat dihitung dengan mengadopsi persamaan (1) yang telah dilakukan oleh Venna dkk (2010) pada ZIF-8. Perhitungan ini dijadikan sebagai standard dengan asumsi area dibawah kurva yang dihitung adalah pada daerah 2θ paling luas.

$$\text{Kristalinitas relatif} = \frac{\text{Area di bawah kurva dengan puncak } 2\theta \text{ yang dimiliki sampel}}{\text{Area di bawah kurva dengan puncak } 2\theta \text{ tertinggi}} \quad (1)$$

MOF HKUST-1

Sebagai contoh, perhitungan kristalinitas relatif HKUST-1 (1:1) dapat dilihat seperti dibawah ini.

Diketahui: Area dibawah kurva HKUST-1 (a) = 3837,54

Area dibawah kurva HKUST-1 (c) = 6222,44

(karena HKUST-1 memiliki 3 puncak karakteristik (222), (220) dan (200) maka luasan dibawah kurva dijumlahkan pada ketiga puncak tersebut)

Ditanya : Kristalinitas relatif HKUST-1 (a)

Jawab :

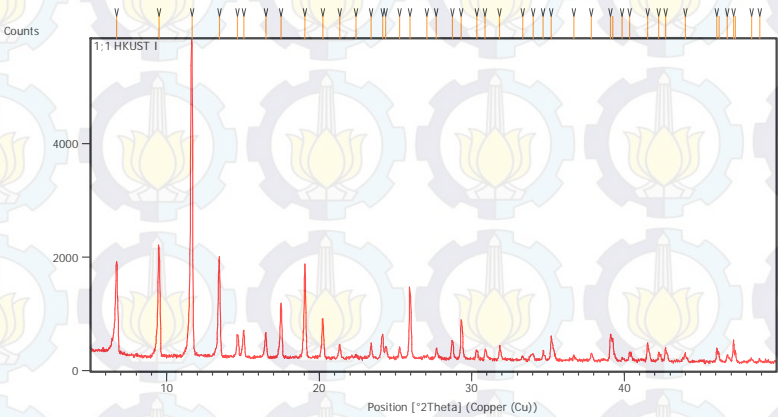
$$\begin{aligned} \text{Kristalinitas relatif} &= \frac{[\text{Area kurva (222)} + (\text{220}) + (\text{200})] \text{ (a)}}{[\text{Area kurva (222)} + (\text{220}) + (\text{200})] \text{ (c)}} \\ \text{HKUST-1 (1:1)} &= \frac{2184,19 + 333,35 + 1320}{6222,44} \\ &= \frac{3837,54}{6222,44} \\ &= 0,6167 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Kristalinitas relatif HKUST-1 (a) (\%)} &= 0,6167 \times 100\% \\ &= 61,67 \% \end{aligned}$$

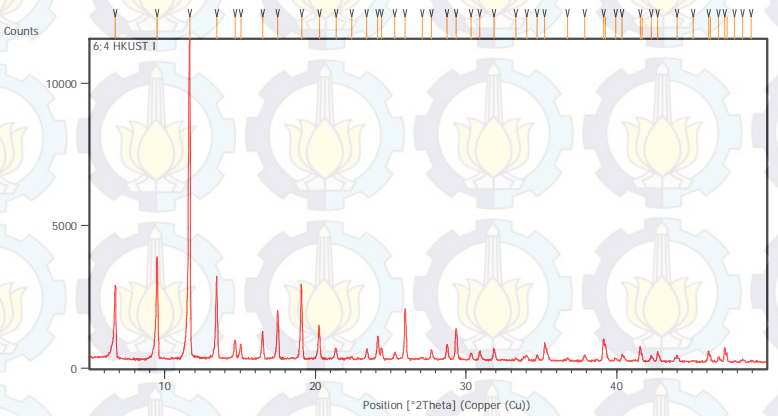
LAMPIRAN C
KARAKTERISASI HKUST-1

C.1 Difraksi Sinar-X

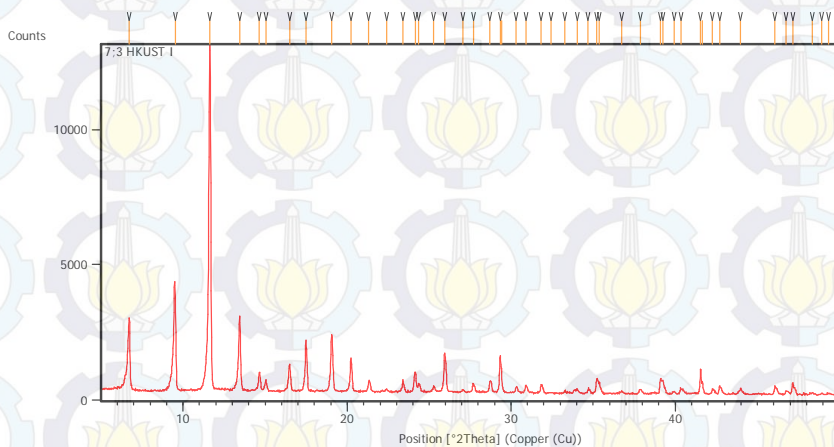
C.1.1 Difraktogram HKUST-1 (a)



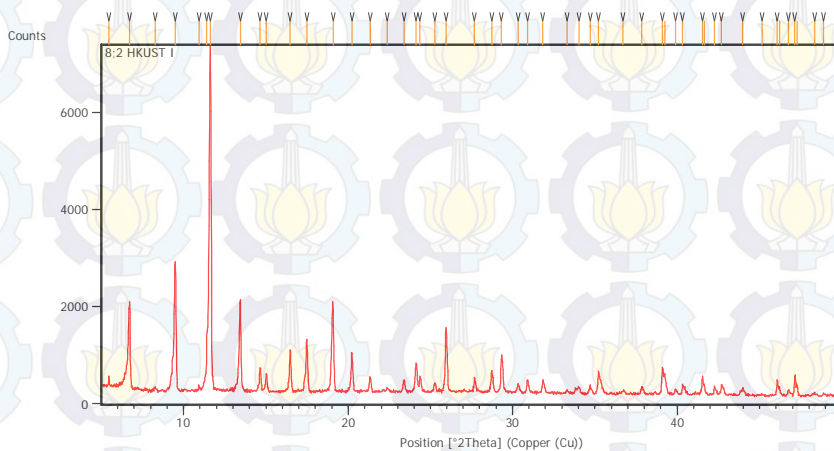
C.1.2 Difraktogram HKUST-1 (b)



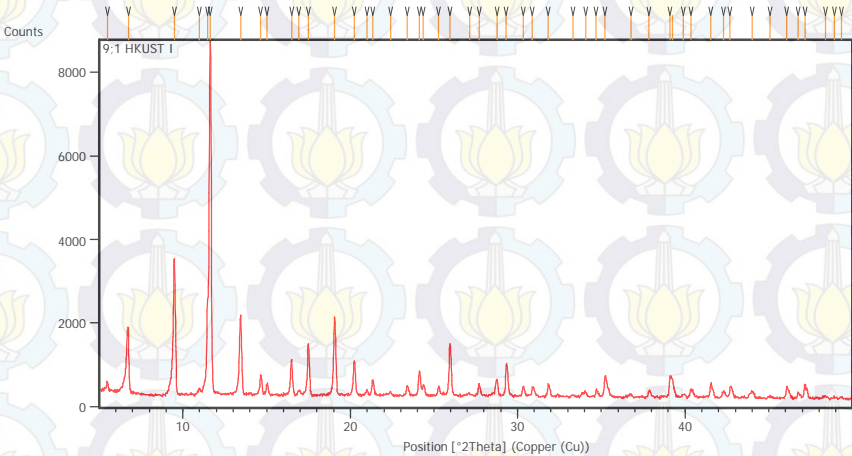
C.1.3 Diffraktogram HKUST-1 (c)



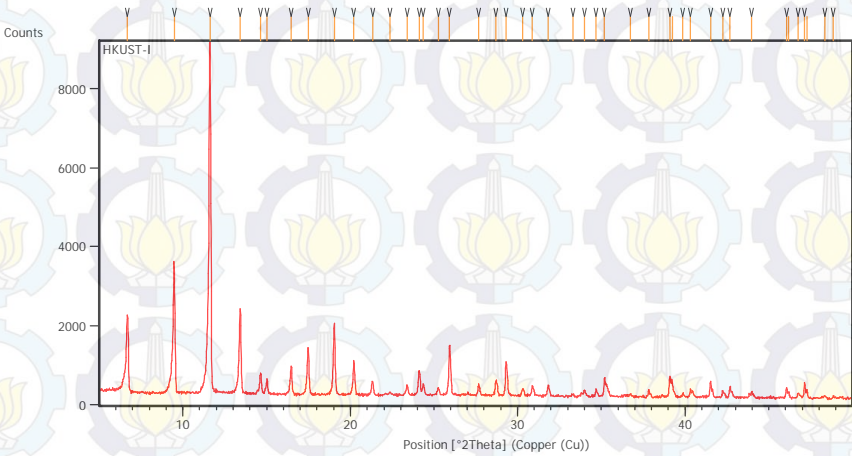
C.1.4 Diffraktogram HKUST-1 (d)



C.1.5 Difraktogram HKUST-1 (e)



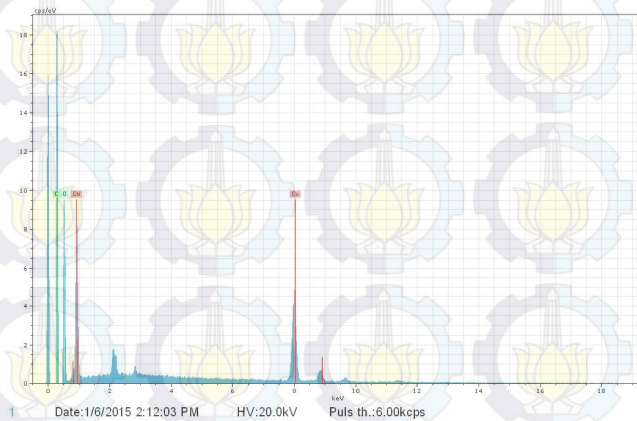
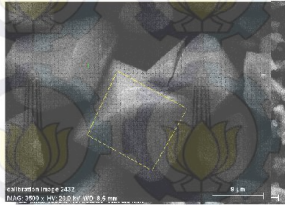
C.1.6 Difraktogram HKUST-1 (H₂O:EtOH:DMF 10:15:15) (f)



C.4 SEM-EDX dan Mapping

C.4.1 EDX HKUST-1 (a)

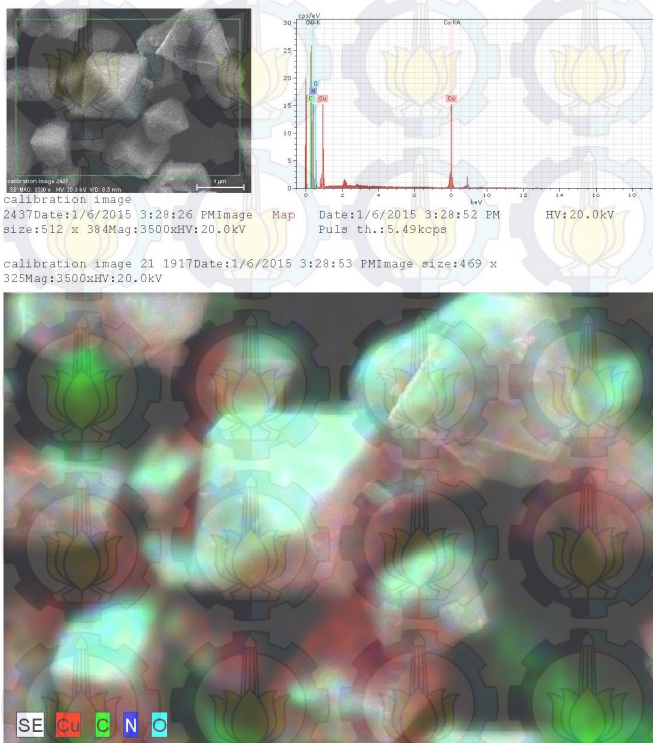
HKUST 1:1



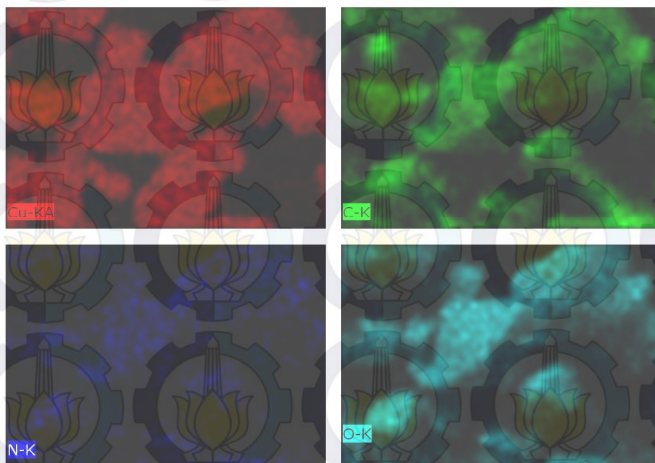
El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
C	6	K-series	24.63	27.02	44.54	3.1
O	8	K-series	32.22	35.34	43.74	4.3
Cu	29	K-series	34.31	37.63	11.73	1.0
Total:			91.16	100.00	100.00	

1/6/2015

4. Page



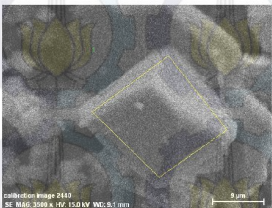
BRUKER



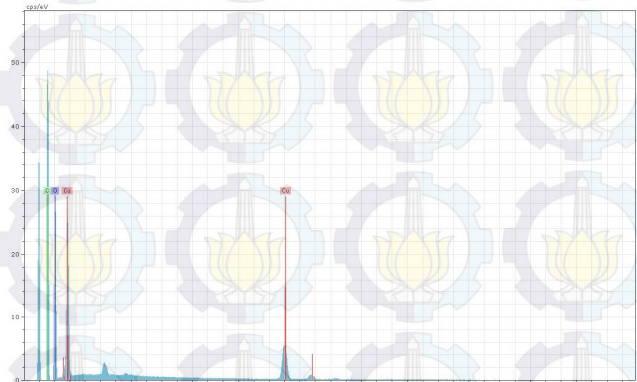
Cu-KA, C-K, N-K, O-KDate:1/6/2015 3:30:05 PM
Image size:469 x 325
Mag:3500x
HV:20.0kV

C.4.2 EDX HKUST-1 (e)

HKUST 9:1



Calibration Image 2440 Date: 1/6/2015
3:57:30 PM Image size: 512 x 384 Mag: 3500x HV: 15.0kV



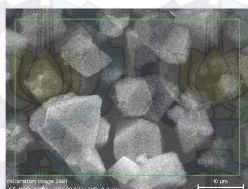
1 Date: 1/6/2015 3:58:43 PM HV: 20.0kV Puls th.: 12.50kcps

El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
C	6	K-series	28.08	27.26	40.91	3.2
O	8	K-series	46.99	45.63	51.40	5.4
Cu	29	K-series	27.91	27.11	7.69	0.8
Total:			102.99	100.00	100.00	

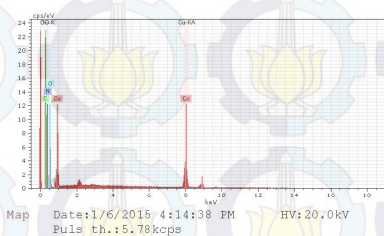
1/6/2015

5. Page

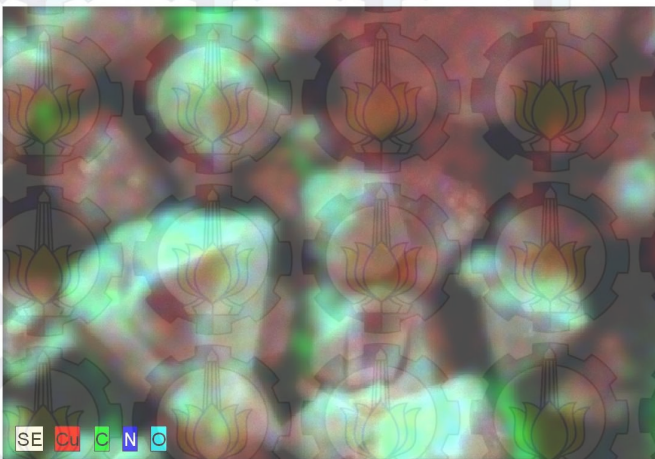
HKUST 9:1



calibration image 2441 Date:1/6/2015 4:10:53
 PMImage size:512 x 384 Mag:3000x HV:20.0kV



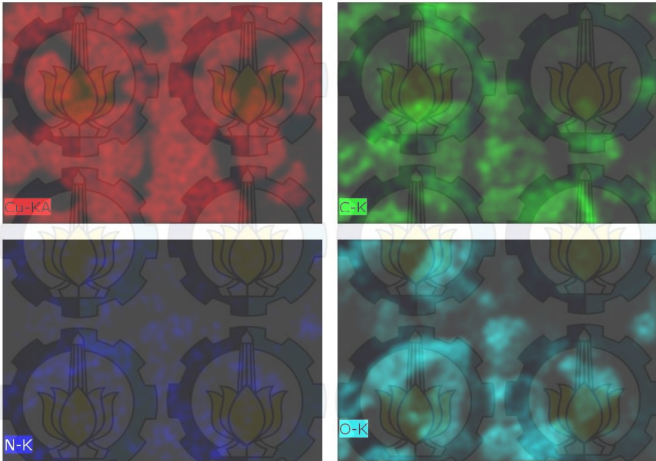
calibration image 21 1920 Date:1/6/2015 4:14:38 PM Image size:469 x 325 Mag:3000x HV:20.0kV



1/6/2015

10. Page

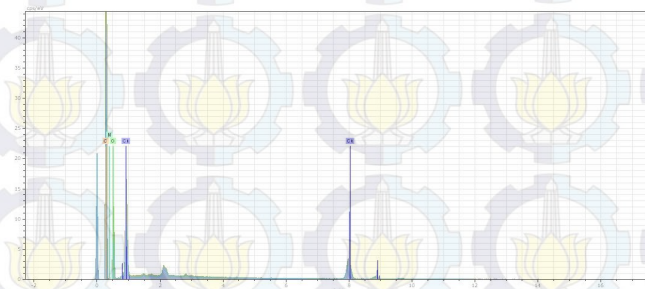
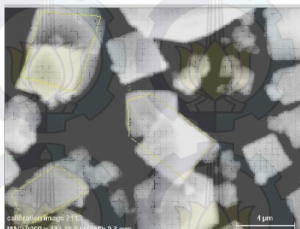
BRUKER



Cu-KA, C-K, N-K, O-KDate:1/6/2015 4:16:00 PM
Image size:469 x 325
Mag:3000x
HV:20.0kV

C.4.3 EDX HKUST-1 (f)

Application Note



1 Date:10/7/2014 1:38:01 PM HV:20.0kV Puls th.:6.21keps
 2 Date:10/7/2014 1:38:51 PM HV:20.0kV Puls th.:10.91keps
 3 Date:10/7/2014 1:35:14 PM HV:20.0kV Puls th.:7.31keps

Mass percent (%)

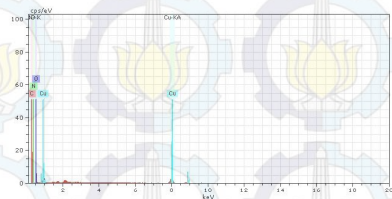
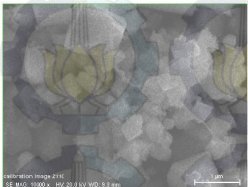
Spectrum	C	N	O	Cu
1	41.17	2.28	39.14	17.40
2	46.57	3.62	32.60	17.20
3	43.61	3.86	26.49	26.04

Mean value: 43.78 3.26 32.75 20.22
 Sigma: 2.70 0.85 6.33 5.05
 Sigma mean: 1.56 0.49 3.65 2.91

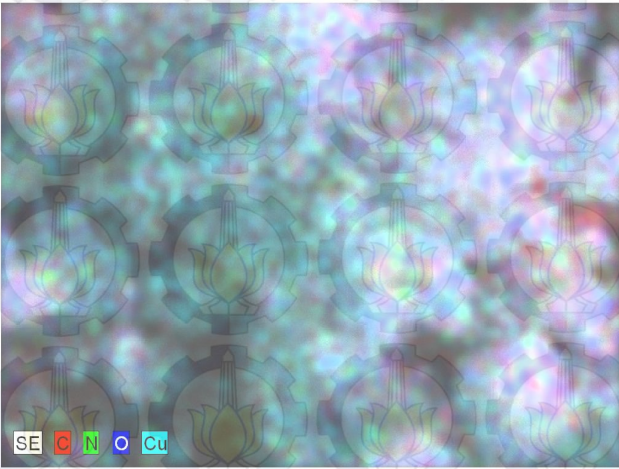
10/7/2014

3. Page

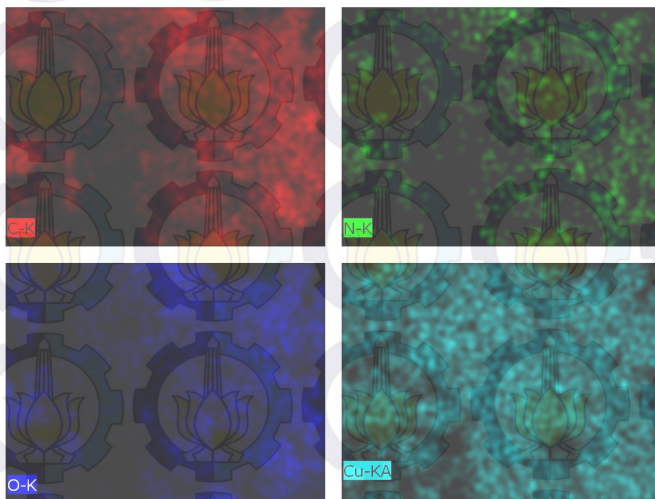
Application Note



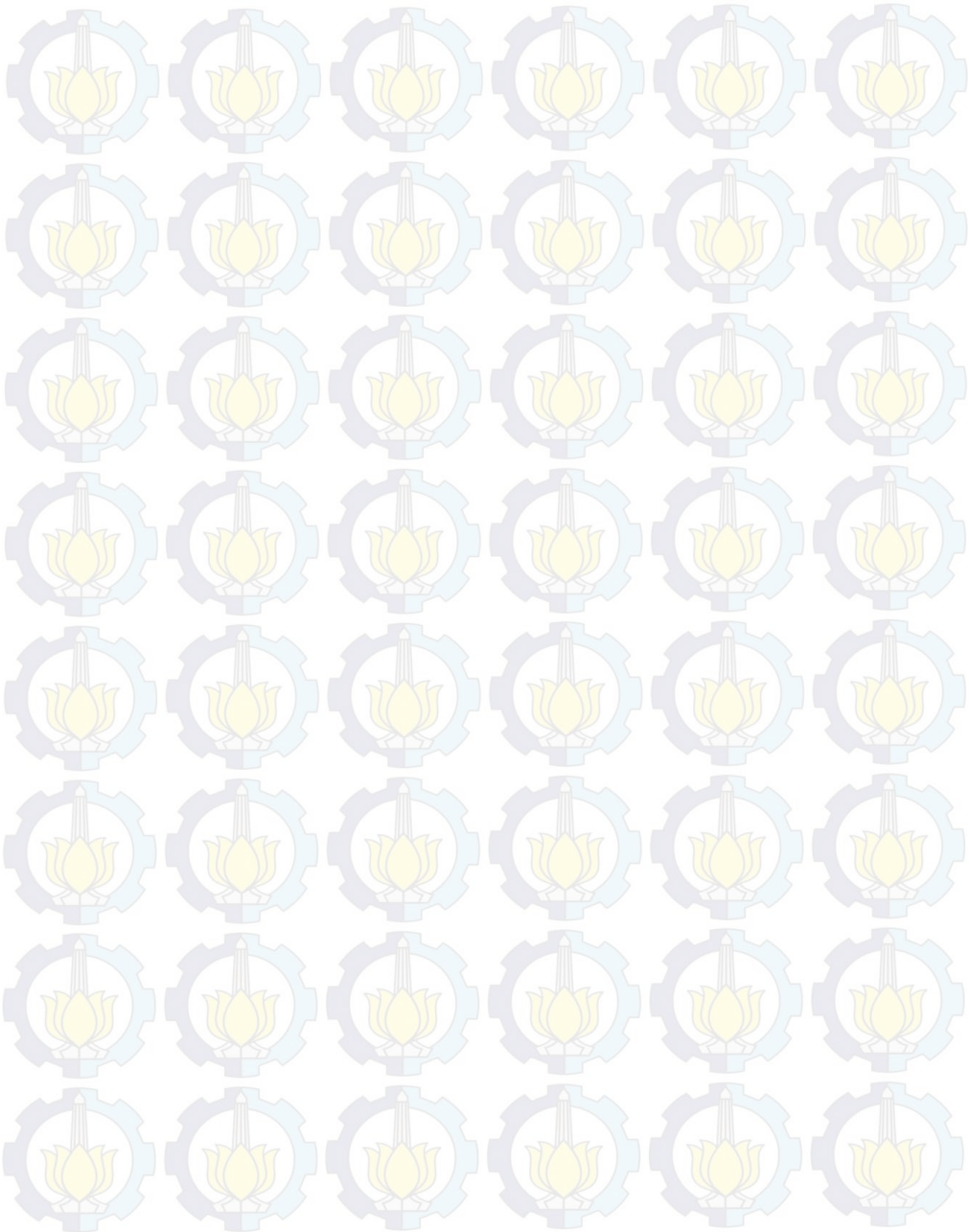
calibration image 21 1703 Date: 10/7/2014 1:53:57 PM Image size: 512 x 384 Mag: 10000x HV: 20.0kV



BRUKER



C-K, N-K, O-K, Cu-KA Date: 10/7/2014 2:01:50 PM
Image size: 512 x 384
Mag: 10000x
HV: 20.0kV



DAFTAR PUSTAKA

- Biemmi, E., Christian, S., Stock, N., Bain, T. (2009). "High-throughput screening of synthesis parameters in the formation of the metal-organic frameworks MOF-5 and HKUST-1." *Journal of Micropore Mesopore Material* **117**, 111–117.
- Brown, M. E. (2004). "Introduction to Thermal Analysis Techniques and Applications edisi ke-2" Kluwer Academic Publisher, New York, USA.
- Choi, K.M., Jeon, H.J., Kang, J.K., Yaghi, O.M. (2011). "Heterogeneity within order in crystals of a porous metal-organic framework." *Journal American Chemical Society* **133**, 11920–11921.
- Chowdhury, P., Bikkina, C., Meister, D., Dreisbach, F., Gummaa, S. (2009). "Comparison of Adsorption Isotherms on Cu-BTC Metal Organic Frameworks Synthesized from Different Routes." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **117**, 406–413.
- Chui, S.S.Y., Lo, S.M.-F., Charmant, J.P.H., Orpen, A.G., Williams, I.D. (1999). "A chemically functionalizable nanoporous material [Cu-3(TMA)(2)(H₂O)(3)](n)." *Journal of Science* **283**, 1148–1150.
- Dhakshinamoorthy, A., Alvaro, M., Concepcion, P., Garcia, H. (2011). "Chemical Instability of Cu₃(BTC)₂ by Reaction with Thiols." *Journal Catalysis Communication* **12**, 1018-1021
- Eddaoudi, M., Kim, J., Rosi, N., Vodak, D., Wachter, J., O'Keeffe, M., Yaghi, O.M. (2002). "Systematic design of pore size and functionality in isorecticular MOFs and their application in methane storage." *Journal of Science* **295**, 469–472.

Ewing, G. W. (1985). "Instrumental Methods of Chemical Analysis.", Mc Graw-Hill, USA.

Ferey, G. (2008). "Hybrid porous solids: past, present, future." *Chemical Society Reviews* **37**, 191–214.

Fletcher, A.J., Cussen E.J., Bradshaw D., Rosseinsky M.J., Thomas, K.M. (2004). "Adsorption of Gases and Vapors on Nanoporous $\text{Ni}_2(4,4\text{-bipyridine})_3(\text{NO}_3)_4$ Metal-Organic Framework Materials Templated with Methanol and Ethanol: Structural Effects in Adsorption Kinetics." *Journal American Chemical Society* **126**, 9750–9759.

Hamid, A. dan Prasetyoko, D. (2011). "Sintesis ZSM-5 Mesopori Dengan Metode Pemeraman Dan Kristalisasi: Pengaruh Waktu Kristalisasi", Prosiding Kimia FMIPA ITS

Hartmann, M., Kunz, S., Himsl, D., Tangermann, O., Ernst, S., Wagener, A. (2008). "Adsorptive separation of Isobutene and isobutane on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$." *Langmuir*, **24**, 8634–8642.

Hirscher, M. (2010). "Handbook of Hydrogen Storage." WILEY-VCH, USA.

Hirscher, M., Panella, B., Schmitz, B. (2010). "Metal-organic-frameworks for hydrogen storage." *Jornal of Micropore Mesopore Material* **129**, 355–339.

Khan, N. A. dan Jhung, S. H. (2009). "Facile Syntheses of Metal-organic Framework $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ under Ultrasound" *Bulletin of Korean Chemical Society* vol. **30** no. **12**, 2921.

Kim, J., Kim, S., Yang, S., Ahn, W. (2012). "Bench-scale Preparation of $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ by Ethanol Reflux: Synthesis Optimization and Adsorption/Catalytic Applications."

Journal of Microporous and Mesoporous Materials **161**, 48–55

Kitagawa, S., Kitaura, R., Noro, S. (2004). “Functional Porous Coordination Polymers.” *Angewandte Chemie-International Edition* **43**, 2334–2375.

Klein, N., Henschel, A., Kaskel, S. (2010). “n-Butane Adsorption on $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ and MIL-101.” *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **129**, 238–242.

Klimakow, M., Klobes, P., Rademann, K., Emmerling, F. (2012). “Characterization of Mechanochemically Synthesized MOFs.” *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **154**, 113–118.

Koh, K. and Wong-Foy, A.G. (2008). “A Crystalline Mesoporous Coordination Copolymer with High Microporosity.” *A.J. Matzger, Angewandte Chemie-International Edition* **47**, 677–680.

Kumar, R. S., Kumar, S. S., Kulandainathan, M. A. (2013). “Efficient Electrosynthesis of Highly Active $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ -MOF and its Catalytic Application to Chemical Reduction.” *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **168**, 57–64.

Kuppler R. J., Timmons, Daren J., Fang Q. -R., Li J. -R., Makal T. A., Young M. D., Yuan D., Zhao D., Zhuang W., Zhou H. -C. (2009). Review: Potential application of metal organic framework. *Coordination Chemistry Reviews* **253**, 3042–3066.

Lin, K., Adhikari, A. K., Ku, C., Chiang, C., Kuo, H. (2012) “Synthesis and Characterization of Porous HKUST-1 Metal Organic Frameworks for Hydrogen Storage” *International Journal of Hydrogen Energy* **37**, 13865–13871.

- Loera-Serna S., Oliver-Tolentino, M. A., López-Núñez, M. L., Santana-Cruz, A., Guzmán-Vargas A., Cabrera-Sierra, R., Beltrán H. I., Flores, J. (2012). "Electrochemical Behavior of $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]$ Metal–Organic Framework: The Effect of the Method of Synthesis." *Journal of Alloys and Compounds* **540**, 113–120.
- Luo, Q., Songa, X., Min, J., Park, S., Hao, C., Li, Y. (2014). "Molecular Size- and Shape-Selective Knoevenagel Condensation over Microporous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ Immobilized Amino-Functionalized Basic Ionic Liquid Catalyst" *Journal of Applied Catalysis A: General* **478**, 81–90.
- Madsen, C. and Jacobsen, C.J.H. (1999) "Nanosized zeolite crystals - convenient control of crystal size distribution by confined space synthesis", *Jornal of Chemical Communications* **8**, 673-674
- Mukamel, S. (2000). "Multidimensional Femtosecond Correlation Spectroscopies of Electronic and Vibrational Excitations". *Annual Review of Physics and Chemistry* **51**, 691.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., Vyvyan, J. R. (2009). "Introduction to Spectroscopy third edition." Brooks/Cole Cengage Learning; USA
- Peng, L., Zhang, J., Xue, Z., Han, B., Sang, X., Liu, C. & Yang, G. (2014). "Highly Mesoporous Metal–Organic Framework Assembled in a Switchable Solvent" *Journal of Nature Communications* **5**, 5465.
- Rowsell J. L. C. and Yaghi O. M. (2004). "Metal–organic frameworks: a new class of porous materials." *Jornal of Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 3–14.

Schlichte, K., Kratzke, T., Kaskel, S. (2004). "Improved Synthesis, Thermal Stability And Catalytic Properties of the Metal-Organic Framework Compound $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **73**, 81–88.

Schlayer, S., Pusch, A., Pielenz, F., Beckert, S., Peksa, M., Horc, C., Moschkowitz, L., Einicke, W., Stallmach, F. (2012). "X-Nuclei NMR Self-Diffusion Studies in Mesoporous Silica Foam and Microporous MOF CuBTC" *Journal of Material* **5**, 617-633.

Sheehan, J. G. (1995) "Radiation Damage to Cellulose Fibers in ESEM," Proceedings of the 49th Annual Meeting of the Electron Microscopy" Society of America, San Francisco Press, 1991, pp.816-825.

Seo, Y., Hundal, G., Jang I. T., Hwang Y. K., Jun C., Chang, J. (2009). "Microwave Synthesis of Hybrid Inorganic–Organic Materials Including Porous $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ from Cu(II)-trimesate mixture." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **119**, 331–337.

Snider Jr. A. M. (1995). "Paint and Coating testing manual fourteenth edition of the Gardner-Sward handbook American Society for testing and materials, Philadelphia

Stock, N. (2010). "High-throughput investigations employing solvothermal syntheses." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **129**, 287–295.

Trunschke, A. (2012). "Synthesis of Inorganic Materials by Solvothermal Methods" *Modern Methods in Heterogeneous Catalysis Research*: Department of Inorganic Chemistry, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft.

- Wang, X.S., Ma, S., Sun, D., Parkin, S., Zhou, H.C. (2006). "A Mesoporous Metal-Organic Framework with Permanent Porosity" *Journal American Chemical. Society* **128**, 16474–16475.
- Xiao, B. and Yuan, Q. (2009). Nanoporous metal organic framework materials for hydrogen storage. *Jornal of Particuology* **7**, 129–140.
- Yaghi, O.M., O’Keeffe, M., Ockwig, N.W., Chae, H.K., Eddaoudi, M., Kim, J. (2003). "Reticular synthesis and the design of new materials." *Journal of Nature* **423**, 705–714.
- Yang, J., Qing L., Wei-Yin, S., (2013). "Shape and size control and gas adsorption of Ni(II)-doped MOF-5 nano/microcrystals." *Microporous and Mesoporous Materials*. **190**, 26-31
- Yang, Y., Shukla, P., Wang, S., Rudolph, V., Chen, Xiao-Ming and Zhu, Z. (2013). "Significant Improvement of Surface Area and CO₂ Adsorption of Cu–BTC via Solvent Exchange Activation." *Journal of the Royal Society of Chemistry Advances* **3**, 17065–17072.
- Yan, X., Komarneni, S., Zhanga, Z., Yan, Z. (2014). "Extremely Enhanced CO₂ Uptake by HKUST-1 Metal–Organic Framework via a Simple Chemical Treatment." *Journal of Microporous and Mesoporous Materials* **183**, 69–73.
- Yiamsawas, D., Boonpavanitchakul, K., Kangwansupamonkon, W. (2009). Preparation of ZnO nanostructures by solvothermal method. *Journal of Microscopy Society of Thailand* **23(1)**, 75-78.
- Zhao Q., Yuan W., Liang J. and Li J. (2013). "Synthesis and Hydrogen Storage Studies of Metal–Organic Framework UiO-66." *International Journal of Hydrogen Energy*, 1-6.

BIODATA PENULIS



Penulis bernama lengkap Mery Kahardina, lahir di Surabaya tanggal 30 Mei 1992, merupakan anak ke-3 dari tiga bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Negeri Rangkah VII Surabaya (1998-2004), SMP Negeri 9 Surabaya (2004-2007), SMA Negeri 9 Surabaya (2007-2010). Setelah lulus SMA, penulis bekerja sebagai surveyor dan operator di perusahaan bisnis komunikasi di Surabaya selama satu tahun. Kemudian melanjutkan jenjang pendidikan S1 dan diterima di Jurusan Kimia FMIPA-ITS melalui jalur SNMPTN Tertulis tahun 2011 dengan NRP 1411100081. Selama kuliah, penulis pernah aktif di organisasi kemahasiswaan, yaitu Staff Divisi Chemistry Week HIMKA-ITS (2011-2012), Sekretaris Departemen Sosial HIMKA-ITS (2012-2013), Staff Departemen Jaringan Chemistry Islamic Studies (2011-2013) dan mengikuti beberapa pelatihan serta menjadi panitia kegiatan diberbagai kegiatan baik dalam lingkup HIMKA, CIS, BEM FMIPA dan BEM ITS. Selain itu, penulis juga pernah melakukan Kerja Praktek di laboratorium Bidang Teknologi Lingkungan Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (LIPI) Bandung. Penulis mengambil Tugas Akhir di bidang Kimia Material dan Energi dalam menyelesaikan jenjang pendidikan S1 di Jurusan Kimia FMIPA-ITS dibawah bimbingan Dra. Ratna Edianti, MS. Ph.D. Semoga hasil penelitian yang ditulis dalam penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembaca dan memberikan inspirasi untuk kemajuan ilmu pengetahuan, khususnya di bidang ilmu Kimia. Penulis dapat dihubungi melalui *email* kahardina11@mhs.chem.its.ac.id

“halaman ini sengaja dikosongkan”

